

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física Aplicada I (Termología)



TESIS DOCTORAL

**Conductividades térmicas de sistemas con cambio de fase: nano-fluidos
y nano-compuestos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Catalina Vélez Agudelo

Directores

Mohamed Khayet Souhaimi
José María Ortiz de Zárate Leira

Madrid, 2018



Conductividades térmicas de Sistemas con cambio de fase: nano-fluidos y nano-compuestos

Catalina Vélez Agudelo

Directores:

Mohamed Khayet Souhaimi

José María Ortiz de Zárate Leira

Universidad Complutense de Madrid

Facultad de Ciencias Físicas, Departamento de Física Aplicada I

Año 2016

Conductividades térmicas de sistemas con cambio de fase: nano-fluidos y nano-compuestos

Catalina Vélez Agudelo

Tesis presentada para optar al título de:

Doctora en Ciencias Físicas

Director: Mohamed Khayet Souhaimi

Doctor en Ciencias Físicas.

Director: José María Ortiz de Zárate Leira

Doctor en Ciencias Físicas.

Línea de Investigación:

Propiedades Termofísicas de Materiales

Grupo de Investigación:

Membranas y Energías Renovables. Ref: 910336

www.ucm.es/grupos/gi139

Universidad Complutense de Madrid

Facultad de Ciencias Físicas, Departamento de Física Aplicada I

Año 2016

Agradecimientos

Me gustaría expresar mi agradecimiento a las siguientes personas por ayudarme a completar esta tesis.

A mis dos directores, Dr. Mohamed Khayet y el Dr. José María Ortiz De Zárate por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación, por su orientación, la atención, el interés mostrado a lo largo del proyecto y las horas de dedicación para que esta tesis saliera adelante.

En particular, me gustaría dar las gracias a la Dra. Victoria Fernández de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Montes de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM) por brindarme la oportunidad de ser parte en uno de sus proyectos de investigación y haberme facilitado los medios económicos necesarios para comenzar con mi Tesis

Mis más sinceros agradecimientos a Dr. Emilio Matesanz, del CAI de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense, su ayuda, orientación y profesionalidad sin la que no hubiese sido posible la realización de estas medidas experimentales

A Antonio Paz, del Departamento de Física Aplicada III de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense, por su competencia y profesionalidad en la realización de los bastidores y las soldaduras.

A Emilio Elvira Muñoz del Taller de Vidrio de la Facultad de químicas de la UCM por su inmensa colaboración en la realización de las celdas de medición.

Mil gracias a cada uno de mis compañeros del laboratorio de Membranas y Energías Renovables y en especial, expresarle mi gratitud a mi compañera y amiga Alia Baroudi por sus consejos y sus constantes palabras de ánimo.

A mis padres por el apoyo incondicional y el enorme sacrificio de estar tan lejos en todos estos años.

Y por último a Álvaro por acompañarme en este proceso, por su enorme paciencia, fortaleza y por su constante motivación que han hecho posible sacar adelante esta tesis.

Resumen del trabajo

Esta Tesis Doctoral presenta, en una primera parte, mediciones experimentales de alta precisión de la conductividad térmica de la serie de alcanos lineales pares e impares (n-pentadecano, n-hexadecano, n-heptadecano, n-octadecano, n-nonadecano y n-eicosano) en función de la temperatura y a presión atmosférica. En todos los casos el rango de temperaturas incluye el punto de fusión, por lo que en algunas mediciones el material está en estado sólido y en otras en estado líquido. Para medir la conductividad térmica se ha utilizado la técnica del hilo caliente transitorio, con un dispositivo experimental específicamente desarrollado en el Departamento de Física Aplicada I (Universidad Complutense) para tal fin. Se incluye una descripción pormenorizada del dispositivo y del método de análisis y reducción de datos, así como un estudio detallado de la reproducibilidad, precisión y fiabilidad de las mediciones realizadas. En este dispositivo la muestra se congela en la celda de medida. Por tanto, en contra de otros trabajos previos, se miden conductividades térmicas en sólido y en líquido sobre la misma muestra, siendo la técnica y el análisis los mismos, independientemente de que la muestra esté en estado sólido o líquido.

Los alcanos lineales estudiados están en la base de la formulación de muchos de los llamados Materiales de Cambio de Fase (PCM), que en la actualidad se están incorporando en diversas aplicaciones tecnológicas en el campo de las energías renovables, como el almacenamiento energético y la refrigeración. Los PCM son materiales con alto calor latente y por consiguiente son capaces de almacenar o liberar grandes cantidades de energía. Por esta razón, los PCM se emplean frecuentemente en procesos de almacenamiento de energía térmica. Un diseño racional de procesos que usen estos PCM requiere un conocimiento lo más preciso posible de las propiedades termofísicas de sus componentes. Las mediciones de la conductividad térmica realizadas en el curso de la presente Tesis Doctoral resultan útiles como referencia en este campo.

El estudio de la conductividad térmica se ha complementado con mediciones de otras propiedades termofísicas de estos alcanos lineales, tales como temperaturas y entalpías de cambio de fase, capacidades caloríficas, densidades, parámetros de red (para los sólidos), etc. Las mediciones complementarias han sido realizadas usando diversas técnicas experimentales como la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la difracción de rayos X (XRD) y la dispersión de rayos x a bajos ángulos (SAXS).

En una segunda parte de esta Tesis, se dispersaron nanopartículas de diverso tipo en n-eicosano y se cuantificó el cambio en la conductividad térmica así conseguido, tanto con la dispersión en estado líquido (nanofluido) como con la dispersión en estado sólido (nanocompuesto). Como paso previo para realizar esas mediciones ha sido necesario adaptar el dispositivo experimental existente para usar hilos de longitud reducida. Los resultados obtenidos para la mejora en la conductividad térmica se han analizado a la luz de varios modelos clásicos de medio efectivo, detectando en algunos casos una anomalía significativa. La comparación de las mejoras obtenidas en estado sólido y en estado líquido permite estudiar una posible relación

entre el movimiento browniano de las nanopartículas y la anomalía detectada, relación que ha resultado insignificante en los casos investigados.

Palabras clave: 221302: Física de la transmisión del calor, 221307: Cambio de fase, 230601: Hidrocarburos alifáticos, 221129: Propiedades térmicas de los sólidos, 331113: Aparatos científicos.

Summary of the work

This Ph.D. dissertation splits into two parts. In the first one we present high accuracy experimental measurements of the thermal conductivity of even and odd-numbered n-alkanes (n-pentadecane, n-hexadecane, n-heptadecane, n-octadecane, n-nonadecane and n-eicosane) as a function of the temperature and at atmospheric pressure. In all cases, the temperature range investigated included the melting point, hence, in some of the measurements the substance was in the solid state and in some other measurements the substance was in the liquid state. To carry out the thermal conductivity measurements, the transient hot-wire technique was employed, with an experimental setup specifically designed and built in the Applied Physics I Department (Complutense University). We include a detailed description of the experimental setup, of the analysis and data reduction method, as well as a careful estimation of reproducibility, accuracy and reliability of the experimental data obtained. In our setup, the sample crystallizes inside the measurement cell. Hence, in opposition to some previous investigation in the field, the measurements of the thermal conductivity in solid and in liquid state are performed on exactly the same sample, and using the same method and data reduction procedure.

The linear alkanes investigated are the basic components of many Phase Change Materials (PCM), which nowadays are being incorporated in various technological applications in the field of renewable energies, for thermal energy storage and thermal cooling. The PCM are materials with high latent heat and thus are able to store or release a great amount of energy. For this reason, the PCM are frequently used in thermal energy storage processes. A sensible design of processes using PCM requires a good knowledge of the thermophysical properties of their components. The thermal conductivity measurements performed as part of the current Ph.D. have already become useful references for the practitioners of the field.

The thermal conductivity measurements of linear alkanes have been complemented with a quantitative determination of other thermal properties of these materials, like the melting temperatures and enthalpies, the heat capacities, the mass densities, the structural parameters (in the solid phase) etc. These additional measurements were done using various experimental techniques such as the differential scanning calorimetry (DSC), the X-ray diffraction (XRD) and the small angle X-ray scattering (SAXS).

In the second part of this Ph.D. dissertation, we dispersed different types of nanoparticles in n-eicosane, and we quantified the enhancement in the thermal conductivity achieved, both when the dispersion is in the liquid state (nanofluid) and when the dispersion is in the solid state (nanocomposite). As a previous step it was required to adapt our experimental setup to use shortened wires. The experimental results obtained for the thermal conductivity enhancement have been analyzed using several effective-medium classical models, detecting a significant anomaly in some cases. Comparison of the enhancements obtained in solid and in liquid phase, allows studying an eventual correlation between the Brownian motion of the nanoparticles and the so detected thermal conductivity anomaly, such a correlation was found to be negligible in the cases investigated by us in the present thesis.

Keywords: 221302: Heat transfer physics, 221307: Phase transitions, 230601: Aliphatic hydrocarbons, 221129: Thermal properties of solids, 331113: Scientific apparatuses.

Tabla de Contenido

Agradecimientos	V
Resumen del trabajo	VII
Summary of the work	IX
Tabla de Contenido	XI
Lista de figuras	XV
Lista de tablas	XXI
Introducción	1
Publicaciones científicas derivadas de esta Tesis Doctoral.....	4
Comunicaciones en congresos y reuniones científicas	5
Capítulo 1. La conductividad térmica	7
1.1 Definición de la conductividad térmica. Ley de Fourier.....	7
1.1.1 Balance de energía. La ecuación del calor	10
1.1.2 Termodinámica de los procesos irreversibles	13
1.1.3 Interpretación microscópica. La conductividad térmica y dinámica molecular .	15
1.2 Técnicas de medición de la conductividad térmica	18
1.2.1 Métodos de estado estacionario.....	20
1.2.2 Métodos de estado transitorio	23
1.2.3 Comparación entre los métodos de estado estacionario y los métodos de estado transitorio.....	30
1.3 Técnica del Hilo Caliente Transitorio (THW)	30
1.3.1 Efecto de la entalpía de cambio de fase	34
1.3.2 Hilos calientes estacionarios	35
1.4 Referencias.....	35
Capítulo 2. Materiales de Cambio de Fase (PCM). Nanofluidos y nanocompuestos	39
2.1 Clasificación de los materiales usados en almacenamiento de energía (TES)	39
2.1.1 Comparación PCM / TCM. Materiales orgánicos e inorgánicos.....	41
2.1.2 Parafinas.....	43
2.1.3 Campos de aplicación de los PCM.....	45
2.2 Fases sólidas de las parafinas.....	47
2.2.1 Alcanos pares e impares. Fases de baja temperatura.....	48
2.2.2 Fases intermedias.....	50
2.3 Nanofluidos y nanocompuestos.....	51
2.3.1 Nanofluidos, tipos de nanoaditivos y líquidos base utilizados.....	51

2.3.2	Síntesis de nanoaditivos y preparación de fluidos base	53
2.4	La conductividad térmica de Nanofluidos.....	54
2.4.1	Modelos teóricos para la conductividad térmica de los nanofluidos	59
2.4.2	Anomalía en la conductividad térmica de los nanofluidos	67
2.5	Aplicaciones de los nanofluidos	68
2.6	Referencias.....	69
Capítulo 3. Técnicas experimentales		75
3.1	Técnica del hilo caliente transitorio (THW).....	75
3.1.1	Hilos conductores, soporte y célula de medida	76
3.1.2	Electrónica y software	79
3.1.3	Protocolo de medida	82
3.2	Convección	83
3.3	Calibración y análisis de la técnica THW	86
3.3.1	Propiedades eléctricas de los hilos	86
3.3.2	Calibración y errores sistemáticos	89
3.3.3	Análisis estadístico	94
3.3.4	Difusividad térmica determinada por la técnica THW	96
3.4	Otras técnicas experimentales.....	99
3.4.1	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	99
3.4.2	Difracción de rayos X (XRD).....	102
3.4.3	Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS).....	104
3.5	Referencias.....	106
Capítulo 4. Alcanos lineales con número par de carbonos		109
4.1	Materiales	109
4.2	Medidas DSC.....	109
4.2.1	Temperaturas y entalpías de transición.....	109
4.2.2	Calores específicos	113
4.2.3	Almacenamiento de energía. Entalpía.	116
4.3	Densidad de los n-alcanos	117
4.4	Curvas de fusión y cristalización.....	119
4.5	La conductividad térmica	121
4.5.1	Difusividad térmica.....	128
4.6	Referencias.....	131
Capítulo 5. Alcanos lineales con número impar de carbonos		133
5.1	Materiales	134
5.2	Medidas DSC.....	134
5.2.1	Temperaturas y entalpías de transición.....	135
5.2.2	Calores específicos	137
5.3	Densidad de los n-alcanos	139
5.4	Difracción de rayos X.....	140
5.5	La conductividad térmica	144
5.6	Referencias.....	149
Capítulo 6. Medidas con longitud de hilo reducida		153
6.1	Influencia de la longitud finita del hilo.....	153
6.2	Calibrado de hilos cortos.....	156
6.3	La conductividad térmica en función de la longitud del hilo	161
6.3.1	La conductividad térmica del Hielo Ih	164
6.3.2	La conductividad térmica del n-eicosano con hilos de longitud reducida	166

6.4	Medidas DSC con agua	168
6.5	Referencias.....	168
Capítulo 7. La conductividad térmica de nanofluidos y nanocompuestos basados en n-eicosano		171
7.1	Materiales	171
7.2	Estudio de los tamaños de las nanopartículas por SAXS.....	172
7.3	Preparación de las muestras y estimación de la fracción de volumen de nanopartículas.....	175
7.4	Calorimetría diferencial de barrido de los nanofluidos.	177
7.5	La conductividad térmica de los nanofluidos.....	179
7.5.1	Nanofluidos con óxido de cobre (CuO)	181
7.5.2	Nanofluidos con óxido de silicio (SiO ₂).....	186
7.5.3	Nanofluidos con óxido de titanio (TiO ₂)	187
7.5.4	Nanofluidos con óxido de hierro (Fe ₃ O ₄)	189
7.5.5	Nanofluidos con nanotubos de carbono (MWNCT)	190
7.6	Comparación con modelos teóricos.....	192
7.6.1	Nanopartículas cuasi-esféricas.....	193
7.6.2	Nanopartículas no-esféricas.....	195
7.6.3	Efecto del movimiento browniano.....	197
7.7	Referencias.....	198
Capítulo 8. Conclusiones y recomendaciones		201
8.1	Conclusiones.....	201
8.2	Recomendaciones y líneas futuras de investigación.....	202
Anexo A. Valores cuantitativos de la densidad		203
Anexo B. Valores cuantitativos de la conductividad térmica		205

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1.1. Esquema de las técnicas de medición de la conductividad térmica.....	19
Figura 1.2. Método de placa caliente para el estado estacionario de la medición de la conductividad térmica.	20
Figura 1.3. Método del Medidor de flujo de calor para el estado estacionario de medición de la conductividad térmica.....	22
Figura 1.4. Principio el método de hilo caliente transitorio (THW).....	24
Figura 1.5. Esquema del método de sonda de aguja caliente.	26
Figura 1.6. Diagrama del método de disco caliente.	26
Figura 1.7. Principio de funcionamiento del método del pulso-láser.	27
Figura 2.1. Clasificación de los materiales con cambio de fase, adaptada de la ref. [5]	40
Figura 2.2. Comparación de las cadenas alifáticas de un alcano lineal cuando tienen un número impar de carbonos (arriba) y cuando tienen un número par de carbonos (abajo). Obsérvese como en un caso los enlaces de los grupos CH ₃ terminales son paralelos mientras en otro caso no. Este hecho tiene consecuencias estructurales importantes (ver texto).	48
Figura 2.3. Estructura molecular del hexadecano (nC16) (arriba) y del heptadecano (nC17) (abajo) dibujada con el software Avogadro.....	49
Figura 2.4. Número de publicaciones por año registradas en el <i>Web of Science</i> [®] con 'TOPIC=nanofluids'. El gráfico se obtuvo en enero de 2016, por lo que los datos para 2015 probablemente no sean completos (tampoco para 2016, claro).	55
Figura 3.1: Representación esquemática de la configuración experimental para la medición de la conductividad térmica. (1) celda de medición, (2) baño termostático de circulación Lauda Eco RE630, (3) Fuente de medición Keithley 2400, (4) ordenador, (5) termómetro digital Pt 100 para el control de temperatura de la cámara, y (6) cámara atmosférica con temperatura y humedad controladas (Mytron).	76
Figura 3.2: Bastidor con el hilo de platino (Pt), con las soldaduras todavía sin cubrir. En este caso, la longitud del hilo es de 20 cm, aproximadamente	77
Figura 3.3: Captura del escritorio de Windows [®] con la ventana del software "COND_LAU" abierta (en ejecución). Se muestran la temperatura del termostato (sonda externa en la celda de medida), la temperatura de la cámara, la hora del reloj del ordenador y la última intensidad adquirida.	80
Figura 3.4: Temperatura del hilo en función del tiempo en un estudio de la inestabilidad convectiva. La célula está llena con n-eicosano en estado líquido ($T_0 = 45^{\circ}\text{C}$). Los símbolos sin relleno son para una corriente $I = 180\text{mA}$ y los símbolos con relleno para $I = 280\text{mA}$. Las líneas rojas muestran un ajuste a la ecuación (1.37), $\Delta T = a + b \ln t$, de los puntos experimentales adquiridos entre $t = 0.6\text{s}$ y $t = 1.6\text{s}$ (zona sombreada). Se observan desviaciones a tiempos cortos (cuando todavía no se ha alcanzado el régimen asintótico) y a tiempos largos (asociadas a la convección).	85

Figura 3.5: Comparación de curvas de calentamiento con la muestra en estado líquido (n-eicosano a $T_0 = 45^\circ\text{C}$, símbolos sin relleno) y con la muestra en estado sólido (n-eicosano a $T_0 = -5^\circ\text{C}$, símbolos rellenos). Los valores de corriente en cada caso están indicados. Las desviaciones a tiempos largos que se observan en el líquido no aparecen en el sólido..... 86

Figura 3.6: Resistencia eléctrica R en función de la temperatura T obtenida durante la calibración de los dos hilos de Platino (Pt) usados en las medidas de hidrocarburos. A la izquierda se muestran los valores cuando los hilos están sumergidos en agua destilada y a la derecha en dimetil ftalato..... 87

Figura 3.7: Ejemplos de curvas de calentamiento del hilo. Diferencia de potencial entre los extremos del hilo de platino (Pt) H1 y H2 en función del tiempo a 15°C (izquierda) y a 55°C (derecha) para el Agua destilada y el dimetil ftalato ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) $_2\text{C}_6\text{H}_4$. La intensidad utilizada en las medidas mostradas es 200 mA. La línea continua es el ajuste a la Ec. (1.36) del régimen asintótico de tiempos largos..... 91

Figura 3.8: La conductividad térmica (λ) del agua destilada (panel superior arriba) y dimetil ftalato (panel inferior) en función de la temperatura (T) obtenidas durante el proceso de calibración de los hilos H1 y H2, según se indica. También se incluyen datos de referencia de la literatura [12, 16-19] para cada sustancia..... 92

Figura 3.9: Valores de $I^3 R_0 / b$ obtenidos en distintos calentamientos individuales en función de la corriente eléctrica I utilizada en cada uno de ellos. Las medidas corresponden al hilo H1 sumergido en agua a 328 K y muestran los resultados de 378 calentamientos individuales. 95

Figura 3.10: Histogramas mostrando la distribución de los valores obtenidos para $I^3 R_0 / b$ en los distintos calentamientos individuales. El panel de la izquierda es para H1 sumergido en dimetil ftalato a 328 K y muestra 360 medidas individuales. El panel de la derecha es para H1 sumergido en agua a 328 K y muestra 378 medidas individuales (eventos) que son las mismas que se muestran en la Figura 3.9. Las curvas continuas (en rojo) muestran ajustes de cada histograma a distribuciones normales (gaussianas). 96

Figura 3.11: Histogramas mostrando la distribución de los valores obtenidos para $\exp((a - IR_0) / b + \gamma)$ en los distintos calentamientos individuales para el hilo H1 sumergido en agua a 328 K. Son los mismos datos mostrados en la Figura 3.9 y en la Figura 3.10 panel derecho, e incluyen 378 medidas individuales. 97

Figura 3.12: Difusividad térmica (α_T) del agua destilada en función de la temperatura (T) obtenidas durante el proceso de calibración de los hilos H1 y H2, según se indica. También se incluyen datos de referencia de la literatura [22, 23] para el agua..... 98

Figura 3.13: Esquema de un aparato de DSC genérico..... 99

Figura 3.14: Curvas de cristalización (parte superior) y de fusión (parte inferior) del n-octadecano, obtenidas con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de $\pm 2^\circ\text{C min}^{-1}$. En el zoom se muestra una ampliación de la zona encuadrada, que está libre de los efectos asociados al cambio de fase. Nótese que el número de datos experimentales representados es tan grande que los puntos aparecen como una línea continua. 100

Figura 4.1. Termogramas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para: (a) nC₁₆, (b) nC₁₈ y (c) nC₂₀. Para el caso del nC₁₆, la masa de la muestra utilizada fue 8.47 mg, para el nC₁₈ de 7.1 mg y para el nC₂₀ de 9.0 mg..... 110

Figura 4.2. Calor específico (c_p) de nC₁₆, nC₁₈ y nC₂₀ en función de la temperatura. (a) $c_{p,s}$ fase sólida y (b) $c_{p,l}$ fase líquida. Se incluyen, como referencia, medidas de Parks et al. [11], Petit & Minassian [12], Dadgostar & Shaw [13], Miltenburg [14] y Miltenburg et al.[15]. 114

Figura 4.3. Variación del calor acumulativo almacenado en nC₁₆, nC₁₈ y nC₂₀ (entalpía específica) como función de la temperatura en el intervalo desde 257 K hasta 348 K. 116

Figura 4.4. Densidad (ρ) de nC₁₆, nC₁₈ y nC₂₀ como una función de la temperatura en fase líquida. (AP) son los datos medidos con el densímetro Anton Paar. Se han añadido datos de la literatura según se indica. Las líneas rectas representan el ajuste a la ecuación (1.80) de los datos obtenidos con el

hidrómetro. Se incluyen, como referencia, medidas de Outcalt et al. [16], Caudwell et al. [17] y Queimada et al. [18].	118
Figura 4.5. (a) Curvas de temperaturas de fusión y (b) Curvas de temperaturas de cristalización para los tres n-alcenos nC_{16} , nC_{18} and nC_{20} . Las líneas de punteadas representan el tiempo de fusión/cristalización y el correspondiente rango de temperatura de fusión, según se obtienen de una estimación visual.	121
Figura 4.6. Ejemplo de curva de calentamiento del hilo Platino (Pt) presentando el incremento de la temperatura del hilo como una función del tiempo para el nC_{20} . La curvas de arriba corresponde a una temperatura inicial de 10°C (con la muestra en fase sólida). La curva de abajo corresponde a una temperatura inicial de 40°C (con la muestra en fase líquida). La intensidad utilizada en estas mediciones es $I = 200$ mA.	122
Figura 4.7. Resistencia eléctrica (R) del hilo de platino (Pt) utilizado en función de la temperatura (T) para cuando estaba sumergido en nC_{16} , nC_{18} y nC_{20} , según se indica.	123
Figura 4.8. La conductividad térmica (λ) en función de la temperatura T para las fases sólida y líquida del n-hexadecano, junto con datos de la literatura, según se indica. La línea vertical indica Tm obtenida por DSC, ver Tabla 4.1. La gráfica auxiliar muestra una ampliación de los datos en fase líquida. Los datos para λ en fase sólida cerca de la temperatura de transición (presentados como símbolos vacíos) se ven afectados por la entalpía de cambio de fase y no son válidos. Se incluyen, como referencia, medidas de Assael et al. [19], Mukhamedzyanov et al. [20], Wada et al. [21], Bogatov et al. [22], Duan et al. [23], así como la correlación propuesta por Yaws [24].	124
Figura 4.9. La conductividad térmica (λ) en función de la temperatura T para las fases sólida y líquida del n-octadecano, junto con datos de la literatura, según se indica. La línea vertical indica Tm obtenida por DSC, ver Tabla 4.1. La gráfica auxiliar muestra una ampliación de los datos en fase líquida. Los datos para λ en fase sólida cerca de la temperatura de transición (presentados como símbolos vacíos) se ven afectados por la entalpía de cambio de fase y no son válidos. Se incluyen, como referencia, medidas de Holmen et al. [25], Mustafaez [26] y Rastorguev & Bogatov [27], así como la correlación propuesta por Yaws [24].	126
Figura 4.10. La conductividad térmica (λ) en función de la temperatura T para las fases sólida y líquida del n-eicosano, junto con datos de la literatura, según se indica. Las líneas verticales indican las dos temperaturas Tm y Tr obtenidas por DSC, ver Tabla 4.1. La gráfica auxiliar muestra una ampliación de los datos en fase líquida. Los datos para λ en fase sólida cerca de la temperatura de transición (presentados como símbolos vacíos) se ven afectados por la entalpía de cambio de fase y no son válidos. Se incluyen, como referencia, medidas de Stryker Sparrow [28], Nabil & Khodadadi [29], y Fang et al. [30], así como la correlación propuesta por Yaws [24].	127
Figura 4.11. Difusividad térmica (α_T) de las fases sólida y líquida como una función de la temperatura (T) de: (a) nC_{16} , (b) nC_{18} y (c) nC_{20} . Los datos medidos (α_T) en fase sólida cerca de la temperatura de transición (presentada como símbolos vacíos) se ven afectados por la entalpía de cambio de fase y no son válidos.	129
Figura 5.1. Termogramas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para el nC_{15} , nC_{17} y nC_{19} , según se indica. A la izquierda se muestran las curvas de enfriamiento (solidificación) y a la derecha las curvas de calentamiento (fusión). En todos los casos, dos picos prominentes son claramente visibles, correspondiente a las transiciones de fase. OS-DS (temperatura más baja) y DS-IL (temperatura más alta).	134
Figura 5.2. Calor específico del n-pentadecano (nC_{15}), n-heptadecano (nC_{17}) y n-nonadecano (nC_{19}). En ninguno de los tres casos ha sido posible obtener valores de c_p para la fase DS (rango de temperaturas sombreado). En el caso del nC_{15} , tampoco ha sido posible medir c_p en la fase OS. En el rango de temperaturas en el que se ha podido medir, el número de puntos experimentales es tan numerosos que, en la escala de la figura, los símbolos se confunden en una curva continua. Se incluyen, como referencia, medidas de Finke et al. [10], Dovnar et al. [17], Bessièrès et al. [18], Dadgostar & Shaw [19], Ruzcicka et al. [20], Messerly et al. [11], Miltenburg [21] y Miltenburg et al. [22].	138
Figura 5.3. Densidad (ρ) de nC_{15} , nC_{17} y nC_{19} como una función de la temperatura en fase líquida. (AP) son los datos obtenidos con el densímetro Anton Paar. Se han añadido datos de la literatura [23], según	

se indica. Las líneas rectas representan el ajuste lineal de los datos obtenidos con el hidrómetro. Se incluyen, como referencia, medidas de Wilhoit et al. [23]. 140

Figura 5.4. Difractogramas medidos para el nC_{15} , a varias temperaturas, como se indica. El panel superior corresponde a la fase de OS, el panel central a la fase DS y el panel inferior a la fase líquida. A partir de los picos que aparecen en el estado sólido se calcularon los parámetros de la celda unidad supuesta ortorrómbica. Nótese las diferencias en las escalas verticales..... 141

Figura 5.5. Parámetros de la celda unidad ortorrómbica: a (panel inferior), b (panel central) y c (panel superior) en función de la temperatura. Se muestran los valores obtenidos para el nC_{15} (columna izquierda) nC_{17} (columna central) y nC_{19} (columna derecha). El área modelada corresponde, en cada caso, a la fase de DS (entre los dos picos observados por DSC). 143

Figura 5.6. La conductividad térmica medida para el n-pentadecano en función de la temperatura, junto con datos de la literatura disponibles según se indica. El área modelada corresponde a la fase DS (entre las dos temperaturas de transición obtenidas por DSC y consignadas en la Tabla 5.1). Se representan con símbolos sin relleno los datos obtenidos en el presente estudio que son de validez dudosa por estar afectados por calores de transición. Se incluyen, como referencia, medidas de Yarbrough & Kuan [32], Wada et al. [33], Bogatov et al. [34], así como la correlación propuesta por Yaws [35]. 146

Figura 5.7. La conductividad térmica medida para el n-heptadecano en función de la temperatura, junto con datos de la literatura disponibles según se indica. El área modelada corresponde a la fase DS (entre las dos temperaturas de transición obtenidas por DSC y consignadas en la Tabla 5.1). Se representan con símbolos sin relleno los datos obtenidos en el presente estudio que son de validez dudosa por estar afectados por calores de transición. Se incluyen, como referencia, medidas de Yarbrough & Kuan [32], Rastorguev & Bogatov [36], Mustafaev [37], así como la correlación propuesta por Yaws [35]. 147

Figura 5.8. La conductividad térmica medida para el n-nonadecano en función de la temperatura, junto con datos de la literatura disponibles según se indica. El área modelada corresponde a la fase DS (entre las dos temperaturas de transición obtenidas por DSC y consignadas en la Tabla 5.1). Se representan con símbolos sin relleno los datos obtenidos en el presente estudio que son de validez dudosa por estar afectados por calores de transición. Se incluyen, como referencia, medidas de Mustafaev [37], así como la correlación propuesta por Yaws [35]. 148

Figura 6.1: Resistencia eléctrica R en función de la temperatura T obtenida durante la calibración de los hilos (H3, H4 y H5) de Platino (Pt) sumergidos en agua destilada en estado líquido. Las líneas continuas representan ajustes lineales por mínimos cuadrados, cuyos resultados numéricos se reportan en la Tabla 6.1..... 156

Figura 6.2: Ejemplos de curvas de calentamiento del hilo. Diferencia de potencial entre los extremos de los hilos de platino (Pt), H3, H4 y H5 según se indica, en función del tiempo a 288 K (izquierda) y a 328 K (derecha) cuando están sumergidos en agua destilada. La intensidad utilizada en las medidas mostradas es de 200 mA en H3 y de 360 mA en H4 y H5. La línea continua es el ajuste a las Ecs. (1.37) o (6.1), del régimen asintótico para tiempos largos. 160

Figura 6.3: La conductividad térmica (λ) del agua destilada (arriba en fase líquida y abajo en fase sólida) en función de la temperatura (T) obtenidas durante el proceso de calibración de los hilos H3, H4 y H5, según se indica. También se incluyen datos de referencia de Ramires et al. [11], Lawson et al. [12] y Powell [13] para el agua en fase líquida, y de, Slack [14], Ratcliffe [15], Fukusako [16] y Andersson & Inaba [17] para el hielo..... 163

Figura 6.4: La conductividad térmica (λ) del n-eicosano en fase sólida (arriba) y fase líquida (abajo) en función de la temperatura (T) obtenidos como validación de la calibración con los hilos H3, H4 y H5, según se indica. También se incluyen como referencia, medidas de Fang et al. [18], Nabil & Khodadadi [19], y Stryker & Sparrow [20], para el n-eicosano en fase sólida, así como la correlación propuesta por Yaws [21] para la fase líquida. 167

Figura 7.1. Intensidad de rayos X dispersada en función del número de onda q , ver ecuación (3.11), para los nanopulvos de TiO_2 utilizados en la presente investigación 173

Figura 7.2. Distribución de tamaño de partículas para los nanopolvos de TiO_2 . La curva roja es la distribución de tamaños bruta, sin ponderar. La curva verde representa la distribución (en %) de tamaño ponderado por volumen D_v de las partículas primarias. La curva azul muestra la distribución acumulativa por tamaños (% , con escala en el eje de la derecha).	174
Figura 7.3. La conductividad térmica del n-eicosano para los hilos H6, H7 y H8. Los datos obtenidos en fase sólida se presentan en el panel superior y los obtenidos en fase líquida en el panel inferior	180
Figura 7.4. Mejora $\Delta\lambda$ de la conductividad térmica efectiva al dispersar nanopartículas de CuO en n-eicosano, como función de la fracción de volumen ϕ de nanopartículas (ambas cantidades en %). Como se indica, los símbolos negros son para el sistema en fase sólida (nanocompuesto) y los puntos rojos son para el sistema en fase líquida (nanofluido). Las rectas son ajustes por mínimos cuadrados de los respectivos puntos experimentales, que deben considerarse simplemente como guía para la visualización.	182
Figura 7.5. Mejora $\Delta\lambda$ de la conductividad térmica efectiva al dispersar nanopartículas de sílice (SiO_2) en n-eicosano, como función de la fracción de volumen ϕ de nanopartículas (ambas cantidades en %). Como se indica, los símbolos negros son para el sistema en fase sólida (nanocompuesto) y los puntos rojos para el sistema en fase líquida (nanofluido). Las rectas son ajustes por mínimos cuadrados de los respectivos puntos experimentales.	187
Figura 7.6. Mejora $\Delta\lambda$ de la conductividad térmica efectiva al dispersar nanopartículas de TiO_2 en n-eicosano, como función de la fracción de volumen ϕ de nanopartículas (ambas cantidades en %). Como se indica, los símbolos negros son para el sistema en fase sólida (nanocompuesto) y los puntos rojos para el sistema en fase líquida (nanofluido). Las rectas son ajustes por mínimos cuadrados de los respectivos puntos experimentales.	188
Figura 7.7. Mejora $\Delta\lambda$ de la conductividad térmica efectiva al dispersar nanopartículas de Fe_3O_4 en n-eicosano, como función de la fracción de volumen ϕ de nanopartículas (ambas cantidades en %). Como se indica, los símbolos negros son para el sistema en fase sólida (nanocompuesto) y los puntos rojos para el sistema en fase líquida (nanofluido). Las rectas son ajustes por mínimos cuadrados de los respectivos puntos experimentales.	190
Figura 7.8. Mejora $\Delta\lambda$ de la conductividad térmica efectiva al dispersar nanotubos de carbono multi-pared MWNCT en n-eicosano, como función de la fracción de volumen ϕ de nanotubos (ambas cantidades en %). Como se indica, los símbolos negros son para el sistema en fase sólida (nanocompuesto) y los puntos rojos para el sistema en fase líquida (nanofluido). Las rectas son ajustes por mínimos cuadrados de los respectivos puntos experimentales.	191
Figura 7.9. Comparación entre las mejoras $\Delta\lambda$ calculadas según los modelos efectivos clásicos de Maxwell, Hamilton-Crosser (HC), Jeffrey y Lu-Lin, según se indica, con los resultados experimentales para nanopartículas cuasi-esféricas. Los paneles de la izquierda son en fase sólida (nanocompuestos) y los de la derecha en fase líquida (nanofluidos). Los paneles superiores son para partículas de CuO , los del medio SiO_2 y los inferiores TiO_2 . Las líneas azules indican, en cada caso, el límite de Maxwell, ecuación (1.62).	194
Figura 7.10. Comparación entre las mejoras $\Delta\lambda$ calculadas según los modelos efectivos clásicos de Maxwell, Hamilton-Crosser (HC), Jeffrey, Lu-Lin y Xue, según se indica, con los resultados experimentales para nanopartículas no-esféricas. Los paneles de la izquierda son en fase sólida (nanocompuestos) y los de la derecha en fase líquida (nanofluidos). Los paneles superiores son para partículas de Fe_3O_4 y los inferiores MWCNT. Las líneas azules indican, en cada caso, el límite de HC, ecuación (1.63).	196

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2.1. Propiedades termofísicas deseables para materiales PCM, adaptada de la ref. [3].....	41
Tabla 2.2. Comparación de propiedades termofísicas entre algunos de los TCM y PCM más comunes, adaptada de la ref. [9].	42
Tabla 2.3. Algunos alcanos lineales disponibles comercialmente junto a algunas de sus propiedades termofísicas de equilibrio (estáticas) más relevantes, adaptada de la ref.[7].	44
Tabla 2.4. Aplicaciones de los materiales de cambio de fase, considerando tanto el campo de la protección térmica como el campo de la acumulación de energía.....	46
Tabla 2.5. Tabla comparativa de conductividades térmicas de algunos materiales sólidos y líquidos	52
Tabla 2.6. Algunas referencias de la literatura que estudian la dependencia de la la conductividad térmica efectiva de un nanofluido en la concentración de nanopartículas. En cada caso se indica el tamaño de partícula y su concentración en fracción de volumen.	56
Tabla 2.7. Algunos modelos teóricos para la la conductividad térmica efectiva de nanofluidos [35, 36]. Las expresiones que aparecen en la tabla son las que se utilizarán, más adelante, en el análisis de los datos experimentales.	65
Tabla 3.1: Ecuaciones de la resistencia en función del tiempo para los dos hilos (H1 y H2) cuando están sumergidos en agua destilada y en dimetil ftalato. Las expresiones se obtienen por ajuste lineal de los datos representados en la Figura 3.6	87
Tabla 3.2. Valores para la resistencia eléctrica del hilo a 273.15 K y del coeficiente de temperatura del Pt (a 273.15 K) que se obtienen, según la ecuación (2.3) de los datos de la tabla 2.1.	89
Tabla 3.3: Valores óptimos de la constante de calibrado A y longitud aparente para los dos hilos (H1 y H2) utilizados con los hidrocarburos	93
Tabla 4.1. Temperatura de fusión (T_m), calor de fusión (ΔH_m), temperatura de cristalización (T_c), la temperatura de transición sólido / sólido (T_i) y el calor de cristalización (ΔH_c) de nC_{16} , nC_{18} y nC_{20} determinado a partir de los termogramas del DSC de la Figura 4.1.	112
Tabla 4.2. Algunos datos recogidos en la literatura para la temperatura de fusión (T_m) y la entalpía de fusión (ΔH_m) de los tres alcanos lineales examinados en este Capítulo.....	113
Tabla 4.3. Los parámetros a, b, c, d y e obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales de c_p (kJ / kg.K) de la Ec. (1.78) en función de la temperatura T (K) de los n-alcanos en fases sólida y líquida. No se indican las dimensiones de los parámetros, que son las adecuadas para que, al sustituir en (1.78) T en K se obtenga c_p en las unidades de kJ / kg.K. Con los parámetros reportados, los datos experimentales medidos están representados dentro de $\pm 2\%$, es decir alrededor de la incertidumbre estimada de los propios datos.....	115
Tabla 4.4. Medidas cualitativas de baja precisión de la temperatura de fusión. Rangos de temperatura obtenidos y estimaciones del tiempo que se tarda en la fusión y la cristalización. En diferentes filas se muestran cada una de las muestras ensayadas: nC_{16} , nC_{18} y nC_{20}	119

Tabla 4.5. Algunos en los datos de a_T para nC_{16} , nC_{18} y nC_{20} en fase líquida obtenidos por la técnica de hilo caliente y calculados ($a_T = \lambda/(\rho c_p)$) a partir de las medidas de λ , ρ y c_p en este estudio.	130
Tabla 5.1. Temperaturas de solidificación (T_c), temperaturas de fusión (T_m) y temperaturas de transición sólido-sólido (T_{od}); junto con las correspondientes entalpías de cristalización (ΔH_c) de fusión (ΔH_m) y sólido-sólido (ΔH_{od}) para el n-pentadecano (nC_{15}) el n-heptadecano (nC_{17}) y el n-nonadecano (nC_{19}). .	135
Tabla 5.2. Parámetros A y B obtenidos del ajuste de los puntos de datos experimentales c_p a la ecuación (1.81). Para cada n-alcano y fase termodinámica, también se indica el rango de temperatura en el que los parámetros son válidos. Con los parámetros reportados, los datos experimentales medidos se representan dentro de $\pm 2\%$, es decir alrededor de la incertidumbre estimada de los propios datos....	139
Tabla 5.3. Parámetros de celda unitaria ortorrómbicos para nC_{15} , nC_{17} y nC_{19} medido en este estudio (incertidumbres son las desviaciones estándar) para la fase sólida ordenado (OS) y algunos valores de referencia de la literatura.....	144
Tabla 5.4: Valores del parámetro cristalino c en función del número de átomos de carbono nc , según se obtienen de las correlaciones propuestas por Broadhurst [28] y por Chevallier et al. [29][26].	144
Tabla 6.1: Ecuaciones de la resistencia en función del tiempo para los hilos (H3, H4 y H5) de longitud reducida cuando están sumergidos en agua destilada. Las expresiones se obtienen por ajuste lineal de los datos representados en la Figura 6.1. La resistencia eléctrica R se mide en Ω y la temperatura T en K. Para los hilos H3 y H5 se han tenido en cuenta puntos en los que el agua está en estado sólido (hielo)	157
Tabla 6.2: Valores para la resistencia eléctrica del hilo a 273.15 K y del coeficiente de temperatura del Pt (a 273.15 K) que se obtienen, según la ecuación (2.3) de los datos de la Tabla 6.1.	158
Tabla 6.3: Valores óptimos de la constante de calibrado A y longitud aparente a la que equivalente para los hilos (H3, H4 y H5).....	162
Tabla 6.4: Temperatura de fusión (T_m), y entalpía de fusión (ΔH_f) del agua destilada en nuestro laboratorio, obtenidas por ensayos DSC de fusión (calentamiento).....	168
Tabla 7.1: Diámetro medio de las nanopartículas obtenido por SAXs y comparación con los valores TEM que proporcionan las hojas de datos del fabricante.	174
Tabla 7.2. Nanofluidos preparados en este estudio, incluyendo las fracciones de volumen correspondientes.....	175
Tabla 7.3. Valores de densidad y la conductividad térmica de las nanopartículas (sólidas) que se han utilizado en este estudio	176
Tabla 7.4. Valores obtenidos de temperatura y entalpía de fusión y cristalización por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para las muestras de C_{20} con diferentes concentraciones de nanopulvos..	178
Tabla 7.5. Comparativa de la conductividad térmica de Nabil & Khodadadi [6] con los datos obtenidos en nuestro estudio. Obsérvense diferencias muy significativas, una característica que, por desgracia, es muy habitual en las investigaciones con nanofluidos.	184

Introducción

El origen del Proyecto de Investigación que ahora presentamos en forma de Tesis Doctoral es un estudio sobre la supuesta anomalía en la mejora (*enhancement*) de la conductividad térmica de un fluido cuando se le añaden nanopartículas de una la conductividad térmica intrínseca mayor, los llamados nanofluidos (ver una discusión más detallada en 2.4.2). Dicho estudio inicial tenía dos aspectos: Primero confirmar si esa anomalía es real (o no) y, segundo, estudiar la importancia de uno de los mecanismos propuestos para explicarla: el movimiento browniano de las nanopartículas. Para el segundo propósito, con todas las cautelas debidas, parece adecuado comparar la mejora en la conductividad térmica de la dispersión cuando no existe movimiento browniano (el nanofluido está congelado y se convierte en nanocompuesto sólido) y cuándo sí existe dicho movimiento. Con ese fin se pueden estudiar dispersiones en fluidos que tienen un punto de congelación en el rango de temperaturas accesible (en torno al ambiente) para el dispositivo experimental de alta precisión, basado en la técnica del hilo caliente transitorio (THW), y disponible en el Departamento de Física Aplicada I de la Universidad Complutense de Madrid (UCM). Los alcanos lineales con un número de átomos de carbono entre 15 y 20 cumplen con ese requisito, a la vez que es relativamente sencillo adquirirlos con un grado de pureza elevado, que no complique la interpretación de los resultados con cuestiones cómo la polidispersidad, u otras semejantes.

Los alcanos lineales en ese rango de peso molecular, precisamente por tener un punto de fusión cercano al ambiente, tienen importancia tecnológica al ser componentes principales de las parafinas que están recibiendo atención creciente como Materiales de Cambio de Fase (PCM) en aplicaciones de almacenamiento térmico de energía (ver Sección 2.1). A pesar de dicho interés técnico, existen muy pocas referencias publicadas en revistas científicas con revisión por pares para las propiedades termofísicas de estos materiales, en particular la conductividad térmica, y muchas de las que existen son bastante antiguas. Por consiguiente, obtener medidas de alta precisión de la conductividad térmica de estos materiales tiene un interés intrínseco, científico y técnico.

Teniendo en cuenta las motivaciones y objetivos señalados en los dos párrafos anteriores, comenzamos la investigación que ahora concluimos. Han sido cinco años de trabajo que, esencialmente, podemos dividir en dos partes. Una primera parte que consistió en obtener una base de datos amplia y consistente para la conductividad térmica de este grupo de alcanos lineales, tanto en fase sólida como en fase líquida, utilizando medios modernos de adquisición y análisis de datos. Para completar esta primera parte del trabajo, también realizamos medidas complementarias de otras propiedades termofísicas, utilizando técnicas como la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, disponible en nuestro laboratorio) o la Difracción de Rayos X (XRD, disponible en el centro de asistencia a la investigación CAI). Podemos considerar concluida esta primera parte de nuestro trabajo con la publicación de dos artículos en revistas científicas internacionales.

La segunda parte del trabajo está más centrada en el propósito original: Estudiar la mejora en la conductividad térmica de nanofluidos y nanocompuestos. Elegimos como fluido base el n-

eicosano, que permite un número de mediciones, en líquido y en sólido, más equilibrado. En esta memoria presentamos por primera vez los resultados y conclusiones de la segunda parte de esta investigación, quedando pendiente su publicación en revistas científicas internacionales. Proceso que ya hemos comenzado.

El trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral tiene naturaleza, fundamentalmente, experimental. Aunque parte del trabajo de medida, adquisición y reducción de datos está automatizado (ver Sección 3.1) han sido muchas horas de laboratorio, preparando experimentos, y realizando análisis e interpretación de resultados. Como se describe más adelante, las medidas con nanofluidos y nanocompuestos han resultado particularmente laboriosas. Otro aspecto que ha consumido bastante tiempo es la reposición de los hilos de medida, algo típico de la técnica THW. Ciertamente, en los aspectos experimentales, nos hemos beneficiado en gran medida del trabajo previo desarrollado en la UCM, tanto en la puesta a punto de la técnica como en la elaboración del software de adquisición y control. A pesar de ello, hemos tenido que desarrollar algunas tareas específicamente para esta Tesis, como la integración de nuevos aparatos y sensores en el dispositivo, que se describirán con detalle, más adelante, donde corresponde (Sección 3.1.2).

Por lo que se refiere a la técnica de medida, quizá el aspecto más original y novedoso que hemos desarrollado específicamente para esta Tesis, sea su adaptación a hilos de longitud reducida (ver Capítulo 6). Desde prácticamente el comienzo del trabajo nos dimos cuenta de que, para poder medir eficazmente la conductividad térmica de nanofluidos y nanocompuestos, era necesario reducir el volumen de muestra que se venía utilizando hasta entonces. Ello sólo era posible reduciendo la longitud de los hilos de medida, y adaptando consiguientemente la técnica. Esta adaptación se ha podido hacer de forma exitosa, como se detalla en el Capítulo 6, lo que también abre posibilidades de investigación futura a los que vengan por detrás. Un ejemplo de ello son las medidas de la conductividad térmica del hielo Ih que hemos realizado y presentaremos en la Sección 6.3.1.

A pesar de su naturaleza experimental, hemos procurado no descuidar los aspectos teóricos a lo largo del desarrollo de esta Tesis, también los más fundamentales como corresponde a una Facultad de Ciencias Físicas. Se han dedicado muchas horas al estudio de artículos de teoría, procurando entender todos los desarrollos con detalle, y no buscando únicamente las ecuaciones finales para utilizarlas como una 'receta'. Hemos intentado seguir una filosofía semejante a la hora de escribir esta Memoria, y esperamos que así se desprenda de su lectura detallada. Otro aspecto que nos gustaría destacar, y que ha requerido bastante esfuerzo, ha sido la localización de referencias bibliográficas con medidas experimentales de propiedades termofísicas de nuestros materiales, en particular algunas más antiguas. Por desgracia, este tipo de publicaciones (que obviamente contienen información muy interesante) a veces se encuentran en revistas o publicaciones de congresos de muy difícil acceso, y que no están indizadas.

La presentación en forma de Tesis Doctoral del trabajo desarrollado durante estos años se ha estructurado en ocho Capítulos. Los dos primeros capítulos deben considerarse como introductorios. El Capítulo 1 versa sobre la conductividad térmica, tanto desde el punto de vista físico (concepto y definición, Sección 1.1) como desde un punto de vista práctico, incluyendo en la Sección 1.2 una amplia presentación de las diversas técnicas experimentales que se emplean en su medida. Se incide en particular en la técnica del hilo caliente transitorio (Sección 1.3) que es la que se ha utilizado en la presente Tesis Doctoral, y se presenta la teoría y las ecuaciones que posteriormente se utilizarán en el análisis de resultados y reducción de datos.

El Capítulo 2, también introductorio, contiene tres partes bien diferenciadas. La Sección 2.1 se centra en el uso de Materiales de Cambio de Fase (PCM) en tecnologías de almacenamiento térmico de energía. Como se ha indicado, la necesidad de valores fiables y precisos para las

propiedades termofísicas de los componentes de PCM es una de las motivaciones de la presente Tesis Doctoral. La Sección 2.2 está dedicada a estudios previos sobre las fases sólidas de las parafinas, y se introducen conceptos y resultados que serán utilizados luego en la presentación y discusión de resultados, en particular las importantes diferencias estructurales entre n-alcenos con un número par y con un número impar de carbonos. Finalmente, las Secciones 2.3 y 2.4 contienen una introducción a los nanofluidos y nanocompuestos, con especial énfasis en su conductividad térmica. Como ya se indicó, la segunda (e inicial) motivación del trabajo de investigación que ahora se presenta ha sido entender mejor la anomalía en la conductividad térmica que presentan los nanofluidos y estudiar la posible relación del movimiento browniano de las partículas con ella.

El Capítulo 3 se dedica a exponer las diversas técnicas experimentales utilizadas en el desarrollo de esta Tesis Doctoral, con particular énfasis en THW, que es la utilizada en las medidas de alta precisión que constituyen el núcleo principal de esta Tesis. Se describe en detalle el dispositivo experimental existente en el Departamento de Física Aplicada I de la UCM, que ha sido completamente desarrollado *in situ* a partir de componentes individuales, incluyendo el desarrollo completo del software de automatización y control. En esta parte se hará incidencia en las innovaciones realizadas como parte del trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral. Se completa el Capítulo 3 con una descripción más somera de otras técnicas experimentales usadas, que han utilizado equipos comerciales y técnicas de reducción de datos también basadas en software comercial.

A continuación, en el Capítulo 4 y en el Capítulo 5 se presentan los resultados obtenidos para la conductividad térmica (y las otras propiedades termofísicas) de la serie de los n-alcenos (desde $n_{C_{15}}$ hasta $n_{C_{20}}$). Se ha preferido presentar estos resultados divididos en dos capítulos por las importantes diferencias estructurales que existen entre los n-alcenos dependiendo del número de átomos de carbono, que afectan principalmente a las fases sólidas y que fueron previamente descritas en la Sección 2.2. Así el Capítulo 4 contiene los resultados obtenidos para los n-alcenos investigados con un número par de carbonos: n-hexadecano ($n_{C_{16}}$), n-octadecano ($n_{C_{18}}$) y n-eicosano ($n_{C_{20}}$). El Capítulo 5 contiene los resultados obtenidos para los n-alcenos investigados con un número impar de carbonos: n-pentadecano ($n_{C_{15}}$), n-heptadecano ($n_{C_{17}}$) y n-nonadecano ($n_{C_{19}}$), que son algo más complejos y requirieron el uso de difracción de Rayos X para una comprensión completa. En ambos casos, la presentación de los datos está acompañada de comparación con otros valores disponibles en la literatura científica y de una discusión de los resultados.

Como ya se indicó, una de las innovaciones más importantes desarrolladas en el transcurso de nuestro trabajo ha sido el adaptar el dispositivo y la técnica experimental al uso de hilos de longitud reducida. Esta parte de nuestra investigación se expone en el Capítulo 6, que también contiene interesantes resultados para la conductividad del hielo Ih, obtenidos por nosotros con nuestro dispositivo e hilos cortos. Tras poner a punto la técnica con hilos cortos ya se pudieron medir las conductividades térmicas de los nanofluidos y nanocompuestos. Los resultados obtenidos se exponen en el Capítulo 7. Se comienza, en la Sección 7.2, detallando la caracterización realizada a los nanopulvos y los medios utilizados para dispersarlos y 'fabricar' un nanofluido. La parte principal de resultados experimentales está en la Sección 7.5, donde también se realiza comparación con resultados de otros autores cuando es posible. Finalmente, la Sección 7.6 contiene la comparación de nuestros resultados con modelos teóricos clásicos de medio efectivo, discusión de la anomalía (o no) en la mejora de la conductividad térmica y análisis del efecto del movimiento browniano.

Finalmente, esta memoria concluye con un Capítulo 8, que resume y agrupa las principales conclusiones de nuestra investigación, según se han ido presentando y discutiendo previamente, en los capítulos correspondientes. Para concluir, debemos señalar que hemos incluido una

lista de referencias bibliográficas por capítulo, porque nos parece que hace más ágil la lectura y, también, porque pensamos que cada uno de los capítulos tiene una entidad por separado. Para evitar confusiones y duplicidades, no hemos considerado necesario incluir al final un listado bibliográfico completo. Sí que hemos incluido al final dos Anexos que contienen únicamente tablas con los valores cuantitativos obtenidos para algunas propiedades termofísicas de las que se han medido. De esta forma aligeramos un poco los capítulos correspondientes, a la vez que facilitamos la labor a algunos lectores que, quizá, busquen en nuestra Tesis únicamente las medidas de referencia realizadas.

Publicaciones científicas derivadas de esta Tesis Doctoral

Parte importante del material que se presenta en esta Tesis Doctoral ha sido ya publicado, bien en forma de Capítulo en libros con editor, o en revistas científicas con revisión por pares. A continuación presentamos un listado, ordenado cronológicamente, de las publicaciones científicas a las que ha dado lugar el trabajo que ahora se presenta como Tesis Doctoral, incluyendo un breve comentario que conecta esas publicaciones con el material que se presenta en esta memoria:

1. Tipo de publicación: Artículo en revista científica
Autores: Catalina Vélez, José María Ortiz de Zárate, Mohamed Khayet
Título: Thermal properties of n-pentadecane, n-heptadecane and n-nonadecane in the solid/liquid phase change region
Revista: International Journal of Thermal Sciences
Volumen: 94 (2015)
Páginas: 139-146
Editorial: Elsevier France. Paris, Francia.
Parámetro de impacto: 2.629 (2014).
Áreas SCI: Thermodynamics (8/55) Engineering, mechanical (9/130)
Esta publicación contiene los valores de referencia para la conductividad térmica de alcanos lineales con un número impar de carbonos, que son los mismos datos que se presentan en el Capítulo 5 de esta memoria. También las medidas complementarias de entalpías, calores específicos, parámetros de red, etc.
2. Tipo de publicación: Artículo en revista científica
Autores: Catalina Vélez, Mohamed Khayet, José María Ortiz de Zárate
Título: Temperature-dependent thermal properties of solid/liquid phase change even-numbered n-alkanes: n-Hexadecane, n-octadecane and n-eicosane
Revista: Applied Energy.
Volumen: 143 (2015)
Páginas: 383-394
Editorial: Elsevier Ltd. Oxford, UK.
Parámetro de impacto: 5.613 (2014).
Áreas SCI: Engineering, chemical (6/135) Energy & Fuels (9/89)
Esta publicación contiene los valores de referencia para la conductividad térmica de alcanos lineales con un número par de carbonos, que son los mismos datos que se presentan en el Capítulo 4 de esta memoria. También las medidas complementarias de entalpías, calores específicos, etc.
3. Tipo de publicación: Capítulo en libro con editor
Autores: Catalina Vélez, José María Ortiz de Zárate, Mohamed Khayet

Título: Thermal Conductivity Enhancement in Nanofluids Measured with a Hot-Wire Calorimeter

Páginas: 79-100

Título del volumen: Nanoscale Flow: Advances, Modeling, and Applications.

Editor: Sarhan M. Musa

Editorial: CRC Press. Boca Raton, Florida, USA, 2014.

ISBN: 9781482233803.

Esta publicación, aunque cronológicamente no lo sea por el mucho tiempo que tardó en editarse, es en realidad el primer trabajo asociado a la presente Tesis Doctoral. Contiene el resultado de un estudio previo sobre la conductividad térmica de nanofluidos que, en parte, está recogido en el Capítulo 2. También contiene un análisis de datos anteriores (medidos antes de comenzar esta Tesis) que sirvió de entrenamiento para los análisis que ahora se presentan en el Capítulo 7.

4. Tipo de publicación: Capítulo en libro con editor

Autores: Catalina Vélez, Mohamed Khayet, José María Ortiz de Zárate

Título: Conductividades térmicas de sistemas con cambio de fase líquido/sólido

Páginas: 121-133

Título del volumen: La investigación del Grupo Especializado de Termodinámica de las Reales Sociedades Españolas de Física y de Química. Volumen 6.

Editores: Jacobo Troncoso, Clara M. Fernández

Editorial: Real Sociedad Española de Física. Ourense, España, 2012.

ISBN: 978-84-616-7831-0

En esta publicación se presentaron medidas preliminares de las conductividades térmicas de alcanos lineales. En particular, las medidas con n-octadecano que en esta memoria se presentan en el Capítulo 4.

Otra parte de los resultados que presentamos en esta memoria permanece todavía inédita. Tenemos pendiente, y ya hemos empezado a trabajar, en dos publicaciones adicionales. Una en relación a la técnica de medida empleada, que tendría un carácter más específico y contendría el estudio sobre convección del Capítulo 3, las medidas con hilos cortos del Capítulo 6, así como las medidas de la conductividad térmica del hielo Ih, también del Capítulo 6. Por supuesto, vislumbramos una publicación más en referencia a las medidas con nanofluidos y nanocompuestos que se presentan en el Capítulo 7. En principio, contemplamos un horizonte temporal de unos dos años para concluir con estas publicaciones.

Comunicaciones en congresos y reuniones científicas

También hemos tenido la oportunidad de presentar parte del trabajo que se expone en esta Tesis Doctoral en reuniones y encuentros científicos, tanto nacionales como internacionales. A continuación presentamos un listado de esos congresos científicos en los que hemos participado:

1. Nombre del Congreso: IEA SHC Task 42 - 14th Experts Meeting

Entidad organizadora: International Energy Agency. Solar heating and Cooling Programme (IEA/SHC)

Lugar y Fecha de celebración: Zaragoza, España. Octubre 2015.

Título de la comunicación: Thermal conductivity of n-alkanes by the transient hot-wire technique

Autores: José María Ortiz de Zárate, Catalina Vélez, Mohamed Khayet

Tipo de presentación: Oral

2. Nombre del Congreso: 19th Symposium on Thermophysical Properties
Entidad organizadora: National Institute of Standards and Technologies (NIST) USA
Lugar y Fecha de celebración: Boulder, Colorado, USA. Junio 2015.
Título de la comunicación: Thermal Conductivity and Diffusivity of Solid/Liquid Phase Change N-Alkanes Determined by the Transient Hot Wire Technique
Autores: José María Ortiz de Zárate, Catalina Vélez, Mohamed Khayet
Tipo de presentación: Panel
3. Nombre del Congreso: 26th International Conference on Diamond and Carbon Materials
Entidad organizadora: Elsevier conferences
Lugar y Fecha de celebración: Madrid. España. Septiembre 2014.
Título de la comunicación: Thermal conductivity measurements of solid/liquid phase change carbon nanotubes filled alkanes by the hot-wire calorimeter
Autores: Mohamed Khayet, Catalina Vélez, José María Ortiz de Zárate
Tipo de presentación: Panel
4. Nombre del Congreso: XXXIV Reunión Bienal de la RSEF
Entidad organizadora: Real Sociedad Española de Física (RSEF)
Lugar y Fecha de celebración: Valencia. España. Julio 2013
Título de la comunicación: Conductividades térmicas de sistemas con doble transición de fase sólido/sólido y sólido/líquido
Autores: Catalina Vélez, Mohamed Khayet, José María Ortiz de Zárate
Tipo de presentación: Oral
5. Nombre del Congreso: XIII Encuentro Inter-Bienal del Grupo Especializado de Termodinámica de la Reales Sociedades Españolas de Física y Química
Entidad organizadora: Real Sociedad Española de Física (RSEF)
Lugar y Fecha de celebración: Ourense. España. Septiembre 2012
Título de la comunicación: Conductividades térmicas de sistemas con cambio de fase líquido/sólido
Autores: Catalina Vélez, Mohamed Khayet, José María Ortiz de Zárate
Tipo de presentación: Oral

Capítulo 1. La conductividad térmica

1.1 Definición de la conductividad térmica. Ley de Fourier

Como ya ha sido comentado, el objetivo principal de la presente Tesis Doctoral es describir las medidas experimentales de alta precisión que se han obtenido para la conductividad térmica de la serie de alcanos lineales (desde el n-pentadecano hasta el n-eicosano). Las medidas se realizaron a presión atmosférica y en un rango de temperatura que, en todos los casos, incluía valores en los que el alcano estaba en estado sólido y valores en los que el alcano estaba en estado líquido.

Las propiedades termofísicas de los materiales se clasifican en dos grandes grupos: propiedades de equilibrio o estáticas, y propiedades de transporte o dinámicas. Las propiedades estáticas, como su propio nombre indica, se refieren a estados de equilibrio y, desde un punto de vista teórico-termodinámico, se obtienen como derivadas de una ecuación (fundamental) de estado. Ejemplos son las entalpías, capacidades caloríficas, coeficientes termométricos, etc. La conductividad térmica es una propiedad de transporte, que se define para estados de no-equilibrio, en los que no existe (que sepamos) un potencial termodinámico. Otras propiedades de transporte son la viscosidad, los coeficientes de difusión¹, etc. El mero hecho de que sea necesario mantener el sistema fuera del equilibrio de manera controlada muestra la dificultad, en general, en la medida experimental de propiedades de transporte.

Los estados termodinámicos de no-equilibrio se caracterizan por la existencia de flujos disipativos no nulos. Los invariantes mecánicos (masa, energía, momento, etc.) en un sistema espacialmente extenso no tienen por qué conservarse localmente, pueden *fluir* desde una parte del sistema hasta otra (y en el tiempo). Además, en el caso de la energía, aparte de un flujo macroscópico también existe disipación, que es una transmisión desde grados de libertad macroscópicos (velocidad, posición) hasta grados de libertad microscópicos (temperatura). Es por ello que, en general, en sistemas espacialmente extensos que no están en equilibrio termodinámico² existe un flujo de energía o flujo de calor. Desde que se dispuso de termómetros cuantitativos en el primer tercio del siglo XVII, se empezó a relacionar el flujo de calor con la diferencia de temperaturas y se estableció que el calor (entonces todavía confundido con el calórico) fluye desde temperaturas altas a temperaturas bajas, y actúa para igualar las diferencias de temperatura. Obviamente, no es nuestro propósito hacer un estudio histórico de cómo se fue estableciendo dicha relación, simplemente mencionamos que culminó con el establecimiento del segundo principio de la termodinámica por Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822-1888) en Zúrich en 1871. Para lo que nos interesa aquí es más relevante el postulado de *proporcionalidad* (linealidad) entre flujo de calor y diferencia de temperaturas, primeramente formulado por Jean Baptiste Joseph, Barón de Fourier (1768-1830), en París en 1808, a la vuelta de la expedición a Egipto en la que acompañó a Napoleón Bonaparte y donde consiguió su

¹ En sistemas multicomponentes

² A veces, más específicamente, equilibrio global, para distinguirlo del equilibrio local que, al menos en esta Tesis Doctoral, siempre consideraremos que existe

título nobiliario. Tras el final de las guerras napoleónicas, en 1824, Fourier publicó la *Théorie analytique de la chaleur* en la que resume sus ideas científicas y que se convertiría en una obra muy influyente hasta finales del siglo XIX [1]. A continuación presentaremos las ideas de Fourier en lenguaje moderno: Se introduce un flujo de calor \vec{J}_q que es un vector que cuantifica la cantidad de calor (energía) que atraviesa una cierta superficie por unidad de área y unidad de tiempo. Por ejemplo, si una superficie (diferencial) en el interior de un cuerpo continuo se representa por su vector director $d\vec{S}$, la energía que atraviesa dicha superficie por unidad de tiempo ($d\dot{Q}$ en Julios por segundo) viene dada por el producto escalar $d\dot{Q} = \vec{J}_q \cdot d\vec{S}$. Por consiguiente, el flujo de calor \vec{J}_q tiene unidades SI de $\text{Jm}^{-2}\text{s}^{-1}$. El flujo de calor se relaciona con la diferencia de temperaturas, o sea, con el hecho de que la temperatura no sea uniforme y que exista una distribución espacial. Matemáticamente, la diferencia de temperaturas se representa por el vector gradiente, $\vec{\nabla}T$, que es no-nulo cuando la temperatura es no-uniforme. La proporcionalidad entre esas dos magnitudes es la ley de Fourier [2-5]:

$$\vec{J}_q = -\lambda \vec{\nabla}T, \quad (1.1)$$

que, además, define el coeficiente de proporcionalidad o la conductividad térmica λ . El signo menos en la ecuación (1.1) se pone para indicar que el calor fluye de zonas de temperatura alta a zonas de temperatura baja, mientras que matemáticamente los gradientes de un campo escalar apuntan de valores bajos a valores altos.

En general, la conducción de calor en un medio es tridimensional y, además, la temperatura en un medio puede variar con la posición y con el tiempo; es decir, $T = T(x, y, z, t)$. Por consiguiente, en ese caso más general la conductividad térmica es un tensor (matriz) [6]

$$\lambda = \begin{bmatrix} \lambda_{11}(x, y, z, t) & \lambda_{12}(x, y, z, t) & \lambda_{13}(x, y, z, t) \\ \lambda_{12}(x, y, z, t) & \lambda_{22}(x, y, z, t) & \lambda_{23}(x, y, z, t) \\ \lambda_{13}(x, y, z, t) & \lambda_{23}(x, y, z, t) & \lambda_{33}(x, y, z, t) \end{bmatrix}, \quad (1.2)$$

indicando que todas y cada una de las componentes del flujo de calor son proporcionales a todas y cada una de las componentes del gradiente de temperatura (no hay componentes privilegiadas). Las ecuaciones (1.1) y (1.2) definen la conductividad térmica, λ (unidades SI $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) como una medida de la capacidad de un material de conducir el calor. La conductividad térmica es una propiedad física de la materia. Depende de numerosas condiciones y variables tales como la propia temperatura, la presión, la presencia de impurezas en el material, los posibles cambios de fase, etc. Por ese motivo se ha indicado en la ecuación (1.2) que las componentes de la conductividad térmica pueden depender de la posición y/o del tiempo, normalmente implícitamente a través de su dependencia en la temperatura y/o la presión que, en general, no serán uniformes³. El hecho de que, en general, la conductividad térmica es una matriz significa que la conducción de calor depende de la dirección, podría ser más rápida en una dirección que en otra, dependiendo del material.

Hasta aquí hemos estado tratando de la conductividad térmica en el caso más general, sin embargo, existen relaciones de simetría (algunas completamente generales y otras sólo para algunos materiales) que simplifican su tratamiento. En primer lugar, como detallaremos más adelante en la sección 1.1.2, la termodinámica de no-equilibrio (termodinámica de procesos

³ Además, debe tenerse en cuenta que, en los sistemas cuya descripción termodinámica requiere la introducción de un campo director de orientación (algunos sólidos, cristales líquidos, etc.), la conductividad térmica puede depender, en general, también de dicha orientación.

irreversibles) tiene como consecuencia una serie de exigencias completamente generales sobre el tensor de la conductividad térmica que ha de ser simétrico ($\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$, relaciones de Onsager) y definido positivo⁴. Por supuesto, la simetría de Onsager indica que el tensor λ puede diagonalizarse, al menos localmente, definiendo unos ejes o direcciones principales de conducción, lo que simplifica notablemente el problema de la conducción del calor.

Otras simplificaciones no son generales y dependen del material o sistema. Según las que se pueden hacer en el desarrollo matricial de la ecuación (1.2) se clasifican distintos tipos de materiales, en términos funcionales, de la siguiente forma:

- El caso más general de la ecuación (1.2) corresponde a medios anisótropos, no homogéneos, y transitorios (dependientes del tiempo), es el caso de sólidos mono-cristalinos y materiales fibrosos o compuestos.
- Estabilidad en el tiempo (independencia de t): Casi todos los materiales son estables y sólo dependen del tiempo implícitamente, por la dependencia de λ en la temperatura, presión y otras variables termodinámicas.
- Materiales isótropos (independencia de la dirección): En ese caso el tensor de la conductividad térmica es proporcional a la identidad⁵, aunque el coeficiente de proporcionalidad (escalar) puede depender del espacio y/o del tiempo: $\lambda = \lambda(\vec{r}, t) \cdot \mathbf{1}$. La mayoría de los materiales (en particular fluidos y sólidos amorfos o poli-cristalinos) son isótropos es decir, que tienen las mismas propiedades en todas las direcciones.
- Homogeneidad (independencia de la posición): La dependencia de λ en la posición es normalmente indirecta, a través de la dependencia de λ en las variables termodinámicas. En muchos casos esa dependencia es débil y se desprecia en la práctica.

En la presente memoria siempre vamos a suponer que los materiales son isótropos y, por tanto, trataremos la conductividad térmica como un escalar. Los materiales que estudiaremos están en estado líquido que es siempre isótropo (excepto los cristales líquidos) y cuando están en estado sólido serán poli-cristalinos o amorfos. Sólo en sólidos mono-cristalinos el aspecto anisótropo de la conductividad térmica resulta importante. Evidentemente, aunque sean materiales isótropos, los valores del coeficiente de conductividad son muy diferentes en sólidos, líquidos y gases, debido principalmente a las diferencias de densidad. En general, cuanto más denso es el sistema más efectivo es el transporte por conducción y por lo tanto λ es mayor en sólidos que en los líquidos y en estos mayor que en los gases.

Muchos materiales, componentes químicos puros o mezclas, son de composición uniforme y para los que la conductividad térmica es una verdadera propiedad física del material, dependiendo a menudo sólo de la temperatura, presión, y composición de la muestra. Sin embargo, particularmente en el estado sólido, existen multitud de materiales heterogéneos en los que la conducción de calor puede depender de la dirección, por ejemplo, en el caso de los ladrillos, compuestos de fibra carbono, o mezclas de polímeros. En este caso de materiales heterogéneos, se puede definir una la conductividad térmica *efectiva* definida a partir de la ley de Fourier (1.1) como la constante empírica de proporcionalidad en la relación lineal entre la medida del transporte de calor por unidad de área y la diferencia de temperatura sobre una distancia prescrita en el material. Los nanofluidos y/o nanocompuestos son también materiales hete-

⁴ Esto es: sus autovalores han de ser reales y positivos.

⁵ Por supuesto, si el tensor de la conductividad térmica es proporcional a la identidad en un sistema de referencia ortonormal, será también proporcional a la identidad en cualquier otro sistema de referencia ortonormal

rogéneos, por lo que la conductividad térmica que se mide en ellos debe considerarse como efectiva. En principio, dicha conductividad efectiva debería poder calcularse teóricamente a partir de las conductividades térmicas de las fases que componen el material (nanopartículas y líquido base) aunque complicaciones en la modelización pueden hacer el valor de dichas predicciones bastante limitado. Volveremos sobre esta cuestión con más extensión en la sección 2.4.

La ley de Fourier se aplica a gases, sólidos y líquidos, siempre que el transporte de calor se produzca únicamente por conducción (choques entre moléculas o átomos que forman la sustancia) y no por radiación o convección (movimientos macroscópicos debido a diferencias de densidad, tal y como ocurre en la ascensión del aire caliente en la atmósfera). La convección es un problema de física de fluidos, normalmente no-lineal y bastante complicado. En general, para resolver cualquier problema de convección es necesario conocer la conductividad térmica del material. En esta Tesis Doctoral no abordaremos en detalle el problema de la convección y, cuando tratemos de materiales en estado líquido, siempre supondremos que están en reposo. Ampliaremos un poco sobre el problema de la convección más adelante, en la sección 3.2. Por otro lado, la transferencia de calor por radiación es completamente despreciable a las temperaturas en torno al ambiente que consideramos en esta memoria. No trataremos más la radiación.

En su origen, la ley de Fourier fue propuesta y justificada a partir de la experiencia. Desarrollos teóricos posteriores han podido deducir o demostrar la ley de Fourier a partir de modelos microscópicos, como se explicará en la sección 1.1.3 al hablar de las relaciones de Green-Kubo. A pesar de ello, la ley de Fourier se sigue considerando una *ley fenomenológica* en el sentido de que no existe ningún principio más básico a partir del que pueda deducirse. No corresponde, por tanto, a ninguna simetría intrínseca de la naturaleza. En este sentido, tiene un estatus diferente a los principios de conservación de energía-momento. Sólo el hecho de que proporciona resultados cuantitativos más o menos razonables justifica la ley de Fourier.

Para concluir, señalaremos que el estudio de la conductividad térmica, y por consiguiente, de la transmisión de calor a través de distintos materiales es importante en el mundo actual. Son numerosos los procesos industriales en los que están implicados flujos de calor, generación de energía para la producción de trabajo útil, y en general, intercambio de energía de cualquier tipo. Los motores de combustión interna y de reacción, las turbinas de gas, la calefacción y refrigeración, los intercambiadores de calor, las industrias alimenticia, del petróleo, de la aeronáutica y un sinnúmero más de disciplinas son ejemplos de estos procesos industriales para los cuales el conocimiento de las propiedades térmicas de transmisión de calor juega un papel fundamental [6].

1.1.1 Balance de energía. La ecuación del calor

Consideremos un volumen arbitrario V en el interior de un material isótropo y en reposo (es decir, sin convección) con una distribución de temperatura no-uniforme. En virtud de la ley de Fourier (1.1) existirá un flujo de calor. Si la temperatura en cualquier punto (x, y, z) en el tiempo t es $T(x, y, z, t)$, entonces el flujo total de calor, o la cantidad de calor por unidad de tiempo que sale de la superficie S que encierra el volumen V es [2]:

$$\dot{Q} = -\oint_S \vec{J}_q \cdot d\vec{S} = \oint_S d\vec{S} \cdot \left(\lambda \vec{\nabla} T \right), \quad (1.3)$$

donde se pone un signo menos para que \dot{Q} sea positiva y significa que entra calor (energía) en V (téngase en cuenta que cuando \vec{J}_q es paralelo a $d\vec{S}$ el producto escalar es positivo, y que en una superficie cerrada $d\vec{S}$ apunta hacia fuera por convenio). Ahora, usando el teorema de la divergencia, podemos cambiar la integral de superficie a una integral de volumen como:

$$\dot{Q} = \oint_S d\vec{S} \cdot \left(\lambda \vec{\nabla} T \right) = \int_V \vec{\nabla} \cdot \left(\lambda \vec{\nabla} T \right) d\vec{r}. \quad (1.4)$$

Obviamente, si de V sale por unidad de tiempo una energía dada por (1.3) o (1.4) y el material está en reposo (sin convección) la primera ley de la termodinámica exige que cambie la energía interna contenida en el volumen V . Para simplificar vamos a suponer que el material es incompresible (una buena aproximación para sólidos y líquidos) y que, por consiguiente la energía entra y/o sale de V sin producir variación ni de presión ni del propio volumen (no hay trabajo). En ese caso la variación de energía interna estará asociada únicamente a variaciones de temperatura. Si C_p es el calor específico del material a presión constante y ρ es la densidad de masa, la conservación de la energía exige por tanto

$$\dot{Q} = \int_V \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} d\vec{r}. \quad (1.5)$$

Comparando las ecuaciones (1.4) y (1.5), obtenemos:

$$\begin{aligned} \int_V \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} d\vec{r} &= \int_V \vec{\nabla} \cdot \left(\lambda \vec{\nabla} T \right) d\vec{r} \\ 0 &= \int_V \left[\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \vec{\nabla} \cdot \left(\lambda \vec{\nabla} T \right) \right] d\vec{r} \end{aligned} \quad (1.6)$$

Dado que el volumen V es arbitrario, el integrando en la última ecuación debe anularse; lo que resulta en la llamada *ecuación del calor*:

$$\vec{\nabla} \cdot \left(\lambda \vec{\nabla} T \right) = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1.7)$$

que fue obtenida por primera vez, también por Fourier, en su libro *Théorie analytique de la chaleur*⁶. Si las variaciones de temperatura son pequeñas y, además, λ es casi independiente de la temperatura (materiales homogéneos), entonces:

$$\lambda (\nabla^2 T) = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.8)$$

Que puede reescribirse como:

$$\nabla^2 T = \frac{\rho c_p}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial t} = a_T^{-1} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1.9)$$

donde

⁶ De hecho, la mayor parte de dicho libro consiste en buscar soluciones para esta ecuación en una variedad de problemas concretos

$$a_T = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (1.10)$$

es la llamada difusividad térmica, que tiene unidades SI de m^2s^{-1} . La expresión (1.9) es la ecuación básica de la transferencia de calor por conducción. La solución de los problemas de conducción de calor implica resolver la ecuación (1.9), obteniendo como solución la dependencia de la temperatura en parámetros tales como el espacio y el tiempo. Además, en general, para que haya una solución única a la ecuación (1.9) será necesario imponer condiciones de frontera o contorno y condiciones iniciales. Existen numerosas monografías que tratan sobre la ecuación del calor y sus métodos de solución, por ejemplo [2, 3, 5]. En general, los problemas de transferencia de calor por conducción se clasifican como **estacionarios** (también llamados *estables*) o **transitorios** (también llamados *no estables* o no estacionarios). El término estacionario aquí significa que los parámetros de condiciones, tales como la temperatura o la densidad, en todos los puntos dentro del cuerpo son independientes del tiempo, en tanto que *transitoria* implica variación con el tiempo o dependencia con respecto al tiempo [3]. La ecuación (1.9) representa el caso transitorio, para el caso estacionario $\partial T/\partial t$ se anula y, por lo tanto, la ecuación anterior se reduce a la ecuación de Laplace:

$$\nabla^2 T = 0. \quad (1.11)$$

La ecuación del calor, (1.9) o (1.11), está aquí obtenida bajo la hipótesis de que la energía es estrictamente conservada, es decir, que no hay fuentes o sumideros de calor. Sin embargo, en muchas aplicaciones prácticas hay que considerar que existen calentamientos o enfriamientos por efectos Joule, Peltier u otros. En esos casos se introduce una función de generación de calor $\dot{q}(\vec{r}, t)$ que nos dice la cantidad de energía (Joule) generada en el sistema por unidad de volumen y unidad de tiempo, y que puede depender de la posición (siendo, por ejemplo, nula en todo el sistema excepto en una pequeña porción) y del tiempo. Dicha función puede ser positiva, $\dot{q} > 0$, indicando fuente de calor, o negativa, $\dot{q} < 0$, indicando sumidero de calor. En el caso de existencia de fuentes y/o sumideros de energía, la ecuación del calor puede establecerse siguiendo un razonamiento similar al mostrado más arriba para el caso $\dot{q} = 0$. Para ser breves, mencionaremos sólo el resultado final [2, 3, 5]:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda (\nabla^2 T) + \dot{q}, \quad (1.12)$$

que, obviamente, se reduce a (1.8) cuando no hay fuentes ni sumideros. El caso, más general, de la ecuación del calor con término de fuente (1.12) también ha recibido mucha atención y numerosos problemas pueden encontrarse tratados y resueltos en las monografías correspondientes [2, 3, 5].

Para concluir esta sección mencionaremos que, como en general lo que se mide experimentalmente son temperaturas, la determinación de la conductividad térmica se hace de forma indirecta. Es decir, se estudia un problema de conducción del calor y se compara el perfil de temperaturas experimental $T(\vec{r}, t)$ con el perfil teórico que se obtiene de solucionar las ecuaciones (1.9) o (1.11) según corresponda. Existen numerosos métodos para la determinación de la conductividad térmica de los materiales. En términos generales, se pueden dividir en dos grupos, los métodos de estado estacionario y los métodos transitorios o no estacionarios. Ambos métodos se basan en las soluciones de las ecuaciones (1.9) o (1.11), bajo condiciones de contorno adecuadas. Los métodos de estado estacionario hacen uso de la ecuación (1.11), mientras que los métodos del estado no estacionario o transitorio utilizan la ecuación (1.9). Los métodos de estado estacionario implican procedimientos que requieren mucho tiempo

para configurar el experimento, así como para establecer el gradiente de temperatura en estado estacionario, especialmente en el caso de materiales aislantes (ver sección 1.2.3).

1.1.2 Termodinámica de los procesos irreversibles

La termodinámica de sistemas fuera del equilibrio, o termodinámica de procesos irreversibles (TPI), proporciona un marco teórico para justificar la ley de Fourier o, al menos, razonar teóricamente sobre ella. Existen excelentes monografías que presentan una introducción general a la TPI con numerosas aplicaciones. Un libro clásico es el De Groot y Mazur [4] que contiene una exposición bastante completa de la TPI. Obras más modernas son las de Demirel [7] centrada en aplicaciones biológicas, Kjelstrup et al. [8] con aplicaciones en ingeniería química y Lebon et al. [9] que, además de la teoría clásica, presentan extensiones recientes de la TPI más allá del rango lineal.

La TPI es una extensión de la física de fluidos o la mecánica de medios continuos, en la que no sólo se plantean ecuaciones de balance para masa, energía y momento, sino también para la entropía. El balance de entropía se obtiene aplicando el principio de equilibrio local a la ecuación de Gibbs. Resulta que, cuando el sistema no está en equilibrio global, la entropía no es una cantidad conservada, y aparece un término de fuente en su ecuación de balance que se denomina **función de disipación** o **producción de entropía**. En general, cuando un sistema no está en equilibrio y ocurren procesos irreversibles en su seno, la entropía producida por unidad de tiempo y unidad de volumen se puede expresar, genéricamente, de la siguiente forma:

$$\dot{S} = \sigma = - \sum_{k=1}^n J_k X_k, \quad (1.13)$$

donde J_k son los llamados flujos disipativos, los mismos que aparecen en las otras ecuaciones de balance (energía, momento, etc.); mientras que X_k son las llamadas fuerzas termodinámicas que, en general, se expresan como gradientes de combinaciones de variables termodinámicas:

$$X_k = \frac{\partial \phi_k}{\partial x}. \quad (1.14)$$

Los flujos y fuerzas que entran en la producción de entropía de la ecuación (1.13) con el mismo índice k se denominan **conjugados**. Normalmente, en el caso general de coexistencia de varios procesos irreversibles (varios mecanismos de disipación), se pueden proponer diversas formas de definir los flujos disipativos y, por tanto, de expresar la producción de entropía en la forma (1.13) e identificar sus fuerzas conjugadas. Una elección apropiada de los flujos y las correspondientes fuerzas simplifican considerablemente el problema y facilita su interpretación física [4].

Para completar el marco teórico de la TPI surge el problema de encontrar las relaciones entre flujos y fuerzas, necesarias para cerrar las ecuaciones de balance. Una propuesta, realizada por Onsager, es suponer que cada flujo mantiene una relación lineal no sólo con su fuerza impulsora sino también con todas las demás fuerzas que aparecen en la expresión (1.13) de la producción de entropía. Por tanto, en un sistema con n flujos, el flujo i -ésimo vendrá dado por

$$J_i = L_{i1}X_1 + L_{i2}X_2 + \dots + L_{in}X_n = \sum_{k=1}^n L_{ik}X_k \quad (1.15)$$

que se conoce como **relaciones fenomenológicas de Onsager**. Es decir, en sistemas con varios flujos disipativos el flujo i -ésimo no solo depende de su fuerza conjugada⁷ a través de un coeficiente *primario* sino también de las restantes fuerzas a través de coeficientes *secundarios*, cumpliéndose un principio de superposición lineal. De esta manera, no hay ningún flujo privilegiado y todos son tratados de la misma manera. Los coeficientes de proporcionalidad L_{ij} entre fuerzas y flujos reciben el nombre de *coeficientes fenomenológicos de Onsager*. El tratar todos los flujos y fuerzas en pie de igualdad es quizá uno de los elementos más potentes de la TPI que consigue, de algún modo, unificar y justificar varias leyes y efectos fenomenológicos que de otra forma parecen inconexas: ley de Fourier, ley de Newton de la viscosidad, ley de Nerst, efecto Peltier, efecto Soret, efecto Dufour, etc. [4].

Onsager no sólo propuso el marco general de las relaciones fenomenológicas dado por la ecuación (1.15), sino que también demostró que, como consecuencia de la simetría por inversión temporal de las colisiones entre moléculas en el origen de la disipación, la matriz de coeficientes de transporte debe ser simétrica, de modo que

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (1.16)$$

Estas ecuaciones se denominan **relaciones de reciprocidad de Onsager** y permiten abordar el estudio y explicación de una gran cantidad de fenómenos irreversibles. Además de las relaciones de reciprocidad, existen otras restricciones en los elementos de la matriz L_{ij} debidas a que la producción de entropía ha de ser positiva, \dot{S} , para cualquier valor de los flujos y/o las fuerzas. Estas restricciones adicionales son importantes en algunos problemas, pero no nos vamos a extender más en ellas.

Para conectar con la conductividad térmica y colocar la ley de Fourier en el marco general de la TPI, vamos a considerar ahora el caso particular de un sistema mono-componente sin convección, en el que el único flujo disipativo es el flujo de calor \vec{J}_q . Entonces la producción de entropía se expresa como [4]:

$$\dot{S} = \sigma = \vec{J}_q \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) = -\vec{J}_q \cdot \left(\frac{\vec{\nabla} T}{T^2} \right) \quad (1.17)$$

que, por supuesto, responde al esquema general (1.13) y donde se observa que la fuerza termodinámica conjugada del flujo de calor es el gradiente del inverso de la temperatura. De acuerdo con (1.15), la única relación fenomenológica de Onsager se escribirá en este caso:

$$\vec{J}_q = -L_{qq} \cdot \frac{\vec{\nabla} T}{T^2}, \quad (1.18)$$

donde, en el caso general de un sistema anisotrópico el coeficiente L_{qq} será un tensor. Comparando la ecuación (1.18) con la ley de Fourier (1.1), identificamos la relación entre el coeficiente de Onsager y el tensor de la conductividad térmica, es decir:

$$\lambda = \frac{L_{qq}}{T^2} \quad (1.19)$$

⁷ Con la que aparece contraído en la expresión (1.13) de la producción de entropía

Es interesante observar cómo la simetría del tensor de la conductividad térmica, antes mencionada, es una consecuencia de las relaciones de reciprocidad de Onsager. En el caso de medios isotropos, como la producción de entropía debe ser positiva, se deduce que el coeficiente escalar de la conductividad térmica debe ser positivo también, $\lambda > 0$.

1.1.3 Interpretación microscópica. La conductividad térmica y dinámica molecular

La conducción térmica tiene lugar tanto en sólidos, como en líquidos o gases. En los gases y líquidos, el mecanismo microscópico de la conducción térmica son las colisiones y difusión de las moléculas durante su movimiento aleatorio. En los sólidos, el mecanismo microscópico es una combinación de las vibraciones de las moléculas en una red y el transporte de energía por los electrones libres [3]. Conociendo los mecanismos microscópicos, en principio, la conductividad térmica de un material se puede determinar a partir de simulaciones computacionales. Con las capacidades de cálculo actualmente disponibles, simulaciones *ab initio*, basadas en mecánica cuántica, no son posibles para la determinación de λ . Por ello, hasta ahora, sólo se han realizado simulaciones microscópicas de dinámica molecular, resolviendo las leyes de Newton usando potenciales de interacción modelos o efectivos. En general, existen dos enfoques diferentes utilizados en las simulaciones para la determinación de λ : Dinámica molecular del equilibrio (EMD) y dinámica molecular del no equilibrio (NEMD). En NEMD las simulaciones se realizan bajo un gradiente de temperatura y se obtiene λ directamente, mientras que en EMD se simula un sistema en equilibrio y se obtiene λ a partir de las relaciones de Green-Kubo. Una excelente introducción a los dos métodos, comparando las virtudes y defectos de cada uno de ellos, puede verse en la referencia [10].

Típicamente [11], NEMD simula un sistema 3D en una caja rectangular y con condiciones de contorno periódicas. Una de las dimensiones de la caja es mayor que las otras dos. Se establece un gradiente de temperatura dividiendo el lado largo de la caja en N capas, tras cada paso temporal de dinámica molecular, se añade energía cinética en la capa central y se quita la misma cantidad de energía cinética de las dos capas extremas, manteniendo el momento del sistema constante. Detalles computacionales del correspondiente algoritmo, llamado HEX (Heat Exchange), pueden verse en Bresme et al. [11]. Combinando HEX con dinámica molecular, y tras un cierto tiempo de ejecución del código, se acaba estableciendo un gradiente estacionario de temperatura en el sistema, que puede cuantificarse calculando la energía cinética media de las partículas en cada una de las capas en las que se ha dividido la caja. La conductividad térmica del sistema se obtiene, entonces, de forma directa dividiendo el flujo de energía (que se conoce y es uno de los parámetros del código) por el gradiente de temperatura que aparece en el sistema. NEMD ha demostrado ser un método bastante efectivo de simulación, con ella se ha determinado, por ejemplo, la conductividad térmica de un fluido de Lenard-Jones [12], del agua [13, 14] y de otros muchos sistemas mono-componentes. Sin aumentar mucho el costo computacional puede extenderse la NEMD a sistemas binarios, donde también se obtienen coeficientes de termodifusión o Soret [11, 15]. Finalmente, puede incluso utilizarse NEMD para definir la conductividad térmica de macromoléculas, como proteínas [16].

Las simulaciones de EMD, en comparación con NEMD, son más estándar porque se simula un sistema en equilibrio termodinámico. El cálculo de la conductividad térmica usando EMD se hace con una de las fórmulas de Green-Kubo. Green y Kubo mostraron que los coeficientes fenomenológicos que describen muchos procesos de transporte y los fenómenos dependientes del tiempo, en general, se podrían escribir como integrales sobre las llamadas funciones de correlación temporal en equilibrio [17].

Lo que exactamente significan las relaciones de Green-Kubo no es corto de explicar, vamos a intentar ilustrarlo para el caso concreto de λ . En física estadística, el observable microscópico flujo de calor se define por:

$$\vec{J}_q(\vec{r}, t) = \sum_i \left[e_i \vec{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \vec{r}_{ij} \left(\vec{F}_{ij} \cdot (\vec{v}_i + \vec{v}_j) \right) \right] \delta(\vec{r} - \vec{r}_i), \quad (1.20)$$

donde la suma es sobre partículas, siendo \vec{v}_i la velocidad de la partícula i , e_i su energía total (sumando la parte cinética con la potencial de interacción con todas las otras partículas del sistema), $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$ el vector que une la partícula i con la j , y \vec{F}_{ij} la fuerza que la partícula j ejerce sobre la i . La delta de Dirac sirve para colocar el vector que está entre corchetes en la posición \vec{r}_i que ocupa la partícula i . Obsérvese que el término entre corchetes contiene, además del obvio $e_i \vec{v}_i$, un término extra que representa el trabajo que las otras partículas ejercen sobre la i -ésima, que supone un transporte de energía en la dirección del vector que une las partículas. Es también interesante observar que la fórmula (1.20) da las unidades correctas para el flujo de calor: $\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$ en el SI. Finalmente, debe tenerse en cuenta que la expresión (1.20) para el flujo microscópico de calor es válida para partículas elementales (puntuales), es decir, cuando sólo existen interacciones de dos cuerpos. Si las moléculas tienen grados internos de libertad aparecen, en general, interacciones de tres o más cuerpos que modificarían la ecuación (1.20).

En un sistema en equilibrio, el valor medio del observable microscópico definido por (1.20) debe ser nulo $\langle \vec{J}_q(\vec{r}, t) \rangle = 0$, para cualquier posición y/o tiempo. En la expresión anterior, el promedio hay que entenderlo sobre la colectividad canónica. Sin embargo, debido a la existencia de fluctuaciones debidas a la naturaleza estocástica del movimiento molecular, el valor instantáneo de $\vec{J}_q(\vec{r}, t)$ será en general no-nulo. También, en particular, serán no nulas las correlaciones entre las distintas componentes del flujo de calor, $\langle J_{q,i}(\vec{r}, t) J_{q,j}(\vec{r}', t') \rangle \neq 0$, donde ahora los subíndices i, j se refieren a las componentes espaciales del vector flujo de calor. Lo que Green y Kubo demostraron es que la matriz de autocorrelación de las fluctuaciones en el flujo de calor, cuando el sistema está en equilibrio, es proporcional a la matriz de la conductividad térmica. En particular [17] [16]

$$\lambda_{ij} = \frac{1}{V k_B T^2} \int_0^\infty d\tau \iint_{V \times V} \langle J_{q,i}(\vec{r}, t + \tau) J_{q,j}(\vec{r}', t) \rangle d\vec{r} d\vec{r}', \quad (1.21)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, y V es un cierto volumen en el que se promedia espacialmente (*coarse-grain*) la matriz de autocorrelación del flujo microscópico de calor (normalmente pequeño, $V \rightarrow 0$). Es interesante observar que la fórmula (1.21) da las dimensiones correctas para λ_{ij} , es decir, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ en el SI. Para sistemas en equilibrio, la integral (1.21) es independiente del tiempo de referencia t . Para sistemas homogéneos, la integral (1.21) es, además, independiente del punto espacial en el que esté centrado el volumen de *coarse-graining*, V .

Las relaciones de Green-Kubo se consideran uno de los resultados más relevantes de la Física Estadística de sistemas fuera del equilibrio. La obtención de la fórmula (1.21) lleva implícita la demostración, desde un punto de vista microscópico, de la validez de la ley de Fourier (1.1). Además, las relaciones de reciprocidad de Onsager (ver Sección 1.1.2) se deducen trivialmente

de la fórmula de Green-Kubo (1.21). Otros muchos resultados pueden obtenerse a partir de ellas. La fórmula se deriva para sistemas en equilibrio. Sin embargo, en la deducción el gradiente no es de temperatura, sino de una pequeña perturbación en la temperatura. También se supone que el sistema todavía está en equilibrio después de esa pequeña perturbación.

Es más habitual ver escrita la fórmula de Green-Kubo para sistemas homogéneos e isotrópicos, que se deduce de (1.21):

$$\lambda = \frac{1}{3V k_B T^2} \int_0^\infty d\tau \iint_{V \times V} \langle J_q(\vec{r}, \tau) J_q(\vec{r}', 0) \rangle d\vec{r} d\vec{r}', \quad (1.22)$$

donde se ha suprimido la dependencia en t , y

$$\begin{aligned} \langle J_q(\vec{r}, \tau) \cdot J_q(\vec{r}', 0) \rangle = & \langle J_{q,x}(\vec{r}, \tau) \cdot J_{q,x}(\vec{r}', 0) \rangle + \langle J_{q,y}(\vec{r}, \tau) \cdot J_{q,y}(\vec{r}', 0) \rangle \\ & + \langle J_{q,z}(\vec{r}, \tau) \cdot J_{q,z}(\vec{r}', 0) \rangle. \end{aligned} \quad (1.23)$$

Como ya se ha mencionado, aparte de su intrínseco valor teórico, las relaciones de Green-Kubo, como la de la ecuación (1.22), tienen utilidad práctica para la obtención de λ (u otros coeficientes de transporte) a partir de simulaciones de dinámica molecular. En la práctica, para sistemas que ya de antemano se sabe que son homogéneos e isotrópicos se toma como volumen de *coarse-graining* el volumen total de la caja de simulación, con un único punto de referencia en el centro de la misma. También, aplicando el teorema ergódico, en vez de realizar muchas simulaciones con condiciones iniciales aleatorias, se suele realizar una única simulación durante un tiempo muy largo, tan largo como sea razonable con la capacidad de cálculo disponible. Entonces, para cada paso de simulación n se calcula un flujo instantáneo de calor por:

$$\vec{J}(n) = \frac{1}{V} \sum_i \left[e_{i,n} \vec{v}_{i,n} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \vec{r}_{ij,n} \left(\vec{F}_{ij,n} \cdot (\vec{v}_{i,n} + \vec{v}_{j,n}) \right) \right] \quad (1.24)$$

donde el factor $1/V$ sustituye a la delta de Dirac de (1.21). El flujo de calor que se obtiene de (1.24) se supone asignado al punto espacial \vec{r} del centro de la caja. El primer tiempo para el que se evalúa $\vec{J}(n)$ con la ecuación (1.24) debe ser lo suficientemente largo para que el algoritmo de EMD haya equilibrado el sistema. Entonces, en una utilización del teorema ergódico, la función de autocorrelación se evalúa para diferencias $\tau = m\Delta t$ múltiplos del tiempo de paso del algoritmo, sustituyendo promedios sobre realizaciones por promedios temporales. Si, además, se hace el *coarse-graining* sobre el volumen V de la celda de simulación, se obtiene para la función de correlación promediada

$$\langle j_q(\tau) \cdot j_q(0) \rangle \Big|_{\tau=m\Delta t} = \frac{V^2}{N-m} \sum_{n=1}^{N-m} J(n+m) J(n), \quad m = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (1.25)$$

donde N es el número total de pasos temporales que ha ejecutado el algoritmo de dinámica molecular desde el instante que se toma como inicial⁸. El factor V^2 aparece en (1.25) como resultado de la doble integración espacial que requiere la fórmula de Green-Kubo, por ese motivo (al tratarse de un flujo *coarse-grained*) hemos usado letras minúsculas para j_q en

⁸ Algunos autores aquí utilizan una variación de la ecuación (1.25), introduciendo condiciones periódicas en el tiempo, para así obtener más estadística para valores grandes de τ . Este procedimiento puede ser bueno en algunos casos, pero puede introducir periodicidades espúreas en la función de autocorrelación

(1.25). En cualquier caso, se cancelará con el pre-factor $1/V$ que aparece en (1.24), de tal forma que el resultado final no depende del tamaño de la caja de simulación. También debemos mencionar que, como en (1.23), $J(n+m)J(n)$ en (1.25) significa:

$$J(n+m)J(n) = J_x(n+m)J_x(n) + J_y(n+m)J_y(n) + J_z(n+m)J_z(n). \quad (1.26)$$

Finalmente, para usar la fórmula de Green-Kubo con simulaciones moleculares, se sustituye la integral en (1.22) por su representación discreta y, en la práctica, se evalúa la conductividad térmica por:

$$\lambda = \frac{\Delta t}{3Vk_b T^2} \sum_{m=0}^M \frac{V^2}{N-m} \sum_{n=1}^{N-m} J(n+m)J(n) \quad (1.27)$$

donde M es un número convenientemente grande para representar la integración hasta el infinito, limitado por $M < N$. Al igual que en (1.21), es interesante observar que la fórmula (1.27) da las dimensiones correctas para λ , es decir, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Usando dinámica molecular de equilibrio y la fórmula de Green-Kubo se ha determinado la conductividad térmica de un fluido de Lenard-Jones [18], así como muchos otros problemas más realistas, que son demasiados para mencionar aquí.

Para concluir esta sección mencionaremos que, en la actualidad, la determinación de conductividades térmicas mediante simulación computacional, ya sea EMD o NEMD, es un campo muy activo de investigación, con numerosas publicaciones que intentan estudiar sistemas más y más realistas [9, 14]. Sin embargo, la fiabilidad de los valores de λ obtenidos de esas simulaciones depende de la bondad de los potenciales de interacción entre moléculas que se han utilizado, siendo habitual que en las simulaciones más realistas aparezcan discrepancias con los valores experimentales por encima del 10%. Como ya se ha mencionado, a pesar de los avances en capacidad de cálculo, estamos muy lejos de simulaciones cuánticas *ab initio* para la determinación de λ y el uso de dinámica molecular clásica con potenciales modelo parece que va a continuar en las próximas décadas. Aunque no cabe duda de su utilidad, por el momento, no es previsible que simulaciones microscópicas vayan a sustituir a los experimentos.

1.2 Técnicas de medición de la conductividad térmica

En general, para medir experimentalmente la conductividad térmica de un material, se modela teóricamente un problema de conducción de calor, se resuelve la ecuación de balance de energía (sección 1.1.1) para ese problema, y se comparan los resultados teóricos con las medidas experimentales (normalmente, de temperatura) obteniendo un valor para λ . Dependiendo del problema de conducción de calor de que se trate, existen varios métodos para medir la conductividad térmica de los materiales; estos métodos se pueden clasificar en dos grupos: en estado estacionario y en estado transitorio, dependiendo de si el principio básico de medida implica resolver la ecuación de calor independiente del tiempo o dependiente del tiempo. Otros factores que ayudan a clasificar los distintos métodos son: el número de propiedades termofísicas medidas simultáneamente, la selección de fuentes de calor y otras condiciones experimentales.

En cualquier caso, tanto los métodos estacionarios como los transitorios están fundamentados en el cambio de temperatura producido por un flujo de calor, normalmente eléctricamente inducido, sobre una muestra. La precisión de los datos recolectados está directamente relacio-

nada con la precisión con que se logre medir la temperatura, el tiempo y en algunos casos, otras propiedades físicas como la densidad y la capacidad calorífica.

Para intentar dar una visión general, mostramos en la figura 1.1 un esquema clasificatorio de los métodos más populares para la medición de λ . En esta sección haremos un breve resumen de cada uno de ellos, intentando enfatizar sus correspondientes ventajas e inconvenientes. Como el método del hilo caliente transitorio es el que hemos empleado en nuestra Tesis Doctoral lo expondremos en mucho más detalle en una sección propia (sección 1.3).

Al comparar los distintos métodos entre sí, un factor importante a efectos prácticos es el tiempo necesario para realizar una medida. El uso de un tiempo corto de medición es quizás el factor más característico de cualquier método experimental. Incidiremos en este aspecto al presentar cada uno de los métodos.

En nuestro trabajo, aparte de las medidas de la conductividad térmica, también hemos realizado medidas complementarias de otras propiedades termofísicas, como difusividad térmica, calor específico, entalpías y temperaturas de cambio de fase, etc. No vamos a realizar un estudio comparativo de las distintas técnicas que existen [19] para realizar estas medidas complementarias. Nos limitaremos, en el Capítulo 3, a presentar las que, de hecho, nosotros hemos utilizado.



Figura 1.1. Esquema de las técnicas de medición de la conductividad térmica

1.2.1 Métodos de estado estacionario.

Se utiliza análisis térmico en estado estacionario, es decir, se resuelve la ecuación del calor independiente del tiempo (1.11) en una geometría adecuada y se determinan temperaturas, gradientes térmicos, tasas de flujo de calor y flujos de calor en un objeto que no variarán con el tiempo. Un análisis térmico en estado estacionario puede ser lineal, cuando se asume que las propiedades del material son constantes, o puede ser no lineal en el caso en que las propiedades del material varíen con la temperatura. Aunque, en general, las propiedades térmicas de la mayoría de los materiales varían con la temperatura, se busca que los gradientes experimentales no sean muy grandes de tal forma que se pueden aplicar análisis lineales. La resolución de la ecuación del calor, incluso la independiente del tiempo, es muy complicada en régimen no-lineal. A continuación tratamos brevemente los distintos métodos estacionarios que se muestra en el esquema de la figura 1.1.

- **El método de Placa caliente (Guarded Hot Plate).**

Uno de los métodos de estado estacionario es el método placa caliente, cuya geometría se muestra esquemáticamente en la Figura 1.2. El cual, es utilizado en la determinación de la conductividad térmica de metales, vidrios, cerámicas, polímeros y materiales de aislamiento térmico, y también para líquidos y gases en el rango de temperatura entre 80K y 800 K. La geometría de la muestra o la cámara donde está la muestra es un plato o un cilindro con el flujo de calor axial. En función de la conductividad térmica y la homogeneidad del material objeto de la investigación, el espesor de la muestra varía entre unos pocos milímetros y unos pocos decímetros [20]. Su funcionamiento está basado en el establecimiento de un gradiente de temperatura estacionario sobre un espesor conocido de una muestra y en controlar el flujo de calor de un lado a otro. Es muy importante controlar el flujo de calor para que sea unidireccional y perpendicular a la muestra. De hecho, la determinación de la conductividad térmica de la muestra usa la Ley de Fourier en una dimensión. Bajo esta aproximación, la cantidad de energía suministrada a la placa caliente para crear un gradiente de temperatura en particular a través de la muestra es proporcional a la conductividad térmica del material [21].

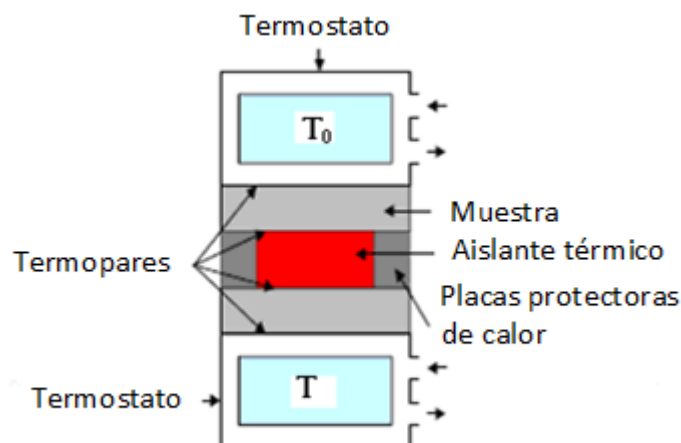


Figura 1.2. Método de placa caliente para el estado estacionario de la medición de la conductividad térmica.

En la práctica, el método de placa caliente consiste de una o dos placas frías, una placa caliente y un sistema de protectores de calor y aislamiento térmico. Las placas frías son enfriadas por

líquidos disipadores de calor, la placa caliente se calienta eléctricamente. Para asegurarse de que el calor liberado en la placa caliente pasa sólo a través de la muestra, el plato caliente es rodeado por protectores de calor y aislamiento térmico. Esto reduce al mínimo las pérdidas de calor de la placa caliente y asegura la alta precisión de este método. Con este método se puede lograr una incertidumbre relativa expandida de las mediciones de la conductividad térmica de alrededor del 2%. Hay dos fuentes principales de incertidumbre en las mediciones de λ por este método: el flujo de calor y la determinación de la diferencia de temperatura. Las principales contribuciones a los errores del flujo de calor son las pérdidas de calor de la placa caliente y el intercambio de calor entre la muestra y el medio circundante. Con el aumento de la resistencia térmica de la muestra (material aislante), estas fuentes de incertidumbre se vuelven dominantes [20].

El método de placa caliente, al igual que otros métodos de estado-estacionario, tienen varias desventajas. Por ejemplo, exigen tiempos largos para obtener un gradiente de temperatura realmente estacionario a través de la muestra, y este gradiente de temperatura está obligado a ser grande [21].

- **Método del Flujo de Calor Radial (Radial Heat Flow Method)**

Mientras que el método de placa caliente generalmente se usa para medir la conductividad térmica de las muestras que pueden formarse en una placa plana, se suelen emplear con mayor normalidad métodos de flujo de calor radial de estado estacionario con materiales pulverizados o granulares.

Un dispositivo cilíndrico se utiliza como fuente de calor de línea central (o cilíndrica). Los efectos finales se suponen despreciables debido a la longitud y diámetro grandes de los aparatos de ensayo o el uso de protectores de calor. Cuando se ha alcanzado el estado estacionario, la conductividad térmica se puede calcular a partir de la potencia de calor, la longitud del cilindro, el diferencial de temperatura entre dos sensores internos (en el medio) y situados en posición radial.

En ocasiones, la muestra cilíndrica está rodeada por el calentador en un lado y por un material de referencia en el otro lado. Las temperaturas en todas las superficies son monitoreadas. La conductividad térmica del material de prueba se calcula a partir de la temperatura, la posición radial de los sensores y la conductividad térmica del material de referencia. En la práctica, para modelar el experimento se resuelve la ecuación del calor independiente del tiempo y unidimensional, suponiendo que el flujo y el gradiente son en la dirección radial de un sistema de coordenadas cilíndricas.

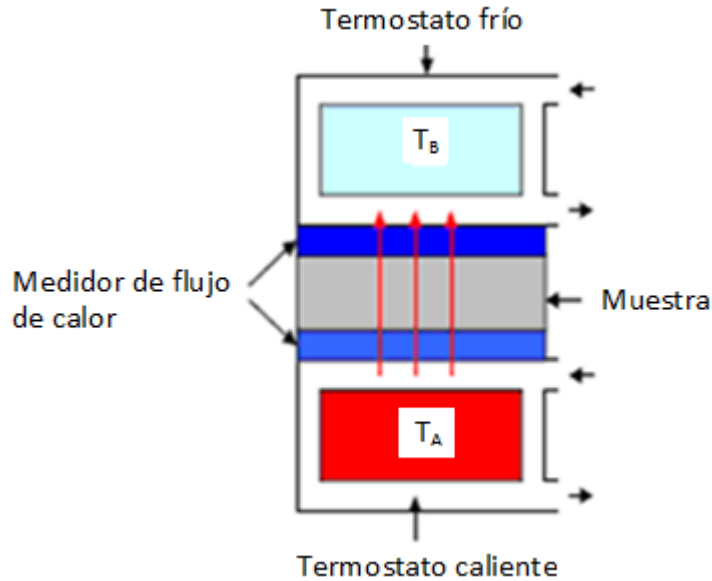


Figura 1.3. Método del Medidor de flujo de calor para el estado estacionario de medición de la conductividad térmica.

- **Método del medidor de flujo de calor (Guarded heat flow meter).**

Otro método de estado estacionario es el método del medidor de flujo de calor, esquemáticamente representado en la Figura 1.3.

Este método es similar al de placa caliente, excepto que en vez de medir diferencias de temperatura, se mide el flujo de calor a través de la muestra. Esto se logra por medio de uno o dos sensores de flujo de calor instalados en el aparato de forma permanente. En muchos casos los sensores de flujo de calor consisten en una conexión en serie de termopares a través de una resistencia térmica, por ejemplo, una placa delgada de cerámica o plástico. En ese caso la señal es un voltaje térmico proporcional a la caída de temperatura a través de la placa. En diseños más modernos, se usan como sensores de flujo de calor módulos de efecto termoeléctrico o Peltier, que generan una corriente eléctrica proporcional al flujo de calor que los atraviesa.

En cualquier caso, los sensores de flujo de calor requieren calibrado, por lo general, en un campo de temperaturas de estado estacionario [20]. Para el calibrado se utilizan uno o más materiales de referencia estándares con conductividades térmicas conocidas y certificadas. La calibración es válida siempre que el espesor y las propiedades térmicas de las muestras de ensayo sean similares a la de calibración. Para calibrar se dispone una muestra del material entre los platos calientes y fríos. Cuando se alcanza el estado estacionario las temperaturas constantes son monitorizadas por sensores de temperatura instalados de forma permanente. El sensor de flujo de calor tiene una salida (normalmente intensidad eléctrica) que es proporcional a la energía que atraviesa el sensor por unidad de tiempo: $I = s \dot{Q}$, donde s es el coeficiente de proporcionalidad del sensor, también llamado sensibilidad. Para determinar dicho coeficiente se intercala entre las placas un material de calibración con λ conocida. Si ΔT es la diferencia de temperaturas que se mide entre las placas en estado estacionario, tendremos que la sensibilidad (constante de calibrado) vendrá dada por [21]:

$$s = \frac{\lambda \cdot \Delta T}{I \cdot e} \quad (1.28)$$

donde λ es la conductividad térmica (W/m K) del material entre las placas, ΔT es la diferencia de temperatura que se mide, e el espesor de la muestra y l la salida del sensor. En ocasiones se utilizan dos referencias de calibrado distintas y se determina una sensibilidad promedio de los dos valores que se obtienen para cada referencia. Para una muestra desconocida se utiliza la misma ecuación (1.28), donde ahora se despeja λ usando la constante de calibrado (sensibilidad) determinada en el paso anterior. A veces una muestra de calibración se intercala entre las placas con la carga cuya λ se desea medir, para que se alcance el estado estacionario de forma más rápida (por lo general dentro de una hora, dependiendo del grosor y la densidad).

La principal desventaja de los métodos del estado estacionario es que consumen mucho tiempo. Esto se debe a todo el sistema de muestra y protectores de calor que deben alcanzar el equilibrio térmico con el fin de evitar pérdidas de calor y desviaciones de las condiciones de equilibrio. Por consiguiente, los métodos de estado-estacionario son demasiado complicados para el uso rutinario, debido a la medición condicionada por un tiempo largo exigido para obtener una sola medida en materiales aislantes, cuya difusividad térmica baja exige un tiempo largo para establecer un gradiente de temperatura estacionario en todo el espesor de la muestra. El tamaño de la muestra requerido también debe ser grande y la resistencia de contacto entre los termopares y la superficie de la muestra es considerada una fuente grande de error [21].

1.2.2 Métodos de estado transitorio

Los métodos de estado estacionario son capaces únicamente de medir la conductividad térmica. Cuando las propiedades medidas se van a utilizar en el estudio de transferencia de calor dependiente del tiempo, suele ser necesario conocer la densidad y el calor específico de forma independiente, para combinarlas con la conductividad térmica y obtener la difusividad térmica, la propiedad que gobierna el flujo de energía transitorio. Este método indirecto de obtener la difusividad se recomienda por falta de métodos precisos para la medición directa de la misma. Una de las ventajas de los métodos transitorios que trataremos ahora es que tienen el potencial de determinar directamente la difusividad térmica.

Con la disponibilidad de los sistemas rápidos de adquisición de datos controlados por ordenador, los métodos transitorios se han convertido en los más utilizados. Las ventajas de estos métodos transitorios es que requieren de menos tiempo para los experimentos y diferentes propiedades térmicas se pueden determinar en el mismo ciclo de medición. Una duración de medición típica de una hora para el estado estacionario, en los métodos transitorios se reduce a unos pocos minutos o, incluso, a un intervalo por debajo del segundo. En muchos casos, la medición de la temperatura en dos caras opuestas de la muestra se sustituye por una medición de temperatura en función del tiempo en una sola posición. Esto hace que el diseño de instrumentos de medición transitorio sea más sencillo en comparación con los métodos del estado estacionario, lo que también ayuda a mejorar la exactitud de los resultados [20].

- **Técnica transitoria del hilo caliente (THW)**

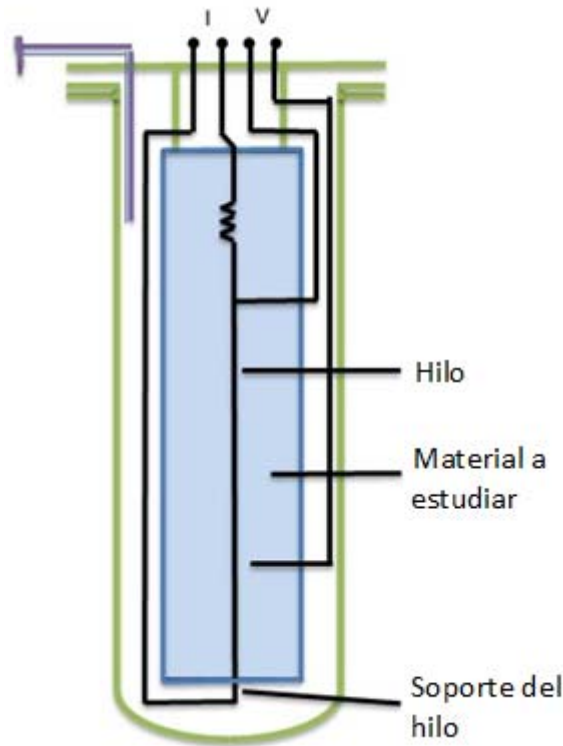


Figura 1.4. Principio del método de hilo caliente transitorio (THW).

La técnica del hilo caliente consiste en mantener inmerso un hilo conductor (P.j. platino (Pt) o tántalo) en el material objeto de estudio y hacer pasar a través de él una corriente eléctrica constante, de manera que se caliente por efecto Joule. En la Figura 1.4 se muestra una representación esquemática del modelo de hilo caliente. La velocidad con la que aumenta la temperatura del hilo conductor depende del calor disipado por conducción hacia el material que lo rodea. Por consiguiente, midiendo dicha velocidad se puede obtener la conductividad térmica del material. Una ventaja importante de este método es que es absoluto y, en principio, no requiere calibración. La sencillez conceptual, facilidad de medida, robustez de los aparatos y muy alta reproducibilidad de los resultados hacen que el método THW sea de los más populares en la actualidad. De hecho, en el caso de líquidos, se ha convertido en la referencia estándar. Algunos autores utilizan capilares de mercurio para la medida de mezclas de refrigerantes [22]. Una excelente introducción histórica al desarrollo histórico del THW puede encontrarse en la referencia [23].

Como el THW es el método utilizado en la presente Tesis Doctoral para las medidas de la conductividad térmica, hemos dejado para más adelante, en una sección específica, una descripción detallada de su fundamento teórico.

- **Método de Láminas de Calor transitorio (Transient hot strip method).**

El método de la lámina de calor consiste de tres bandas de níquel paralelas conectadas a un circuito eléctrico que proporciona un flujo constante de calor, las bandas exteriores actúan como protectores térmicos, obligando a que el vector de flujo de calor sea perpendicular a la superficie de la sonda. EL circuito se diseña para monitorear la temperatura de la banda central, y la adquisición de datos permite la obtención del aumento de la temperatura de dicha tira central, y el tiempo transcurrido desde la puesta en marcha de la salida de calor. Cuando

este dispositivo está en contacto con la superficie plana de una muestra, la temperatura de la tira central depende de las propiedades térmicas de la muestra [24]:

$$T \propto \frac{\dot{Q} t}{\lambda \rho C_p} \quad (1.29)$$

donde T es la temperatura de la superficie, \dot{Q} es la intensidad de la fuente de calor (W/m^2), t es el lapso de tiempo después del comienzo de calor, λ , ρ y C_p son la conductividad térmica, densidad, y la capacidad calorífica de la muestra. De la ecuación (1.29) se obtiene λ cuando las otras propiedades son conocidas [12].

▪ Sonda de aguja- caliente (Heated-Needle Probe).

Es una variante del THW, en la que se sustituye el hilo fino conductor por una aguja algo más gruesa y mucho más resistente. La mayor robustez, comparada con THW, ha permitido el desarrollo de aparatos comerciales⁹. Esta técnica o dispositivo es especialmente adecuada para la medida de la conductividad térmica de materiales granulares como polvos y suelos, materiales naturales como la piedra y hormigón e, incluso, comida. En nuestro laboratorio se desarrolló un proyecto experimental para la medida de la conductividad de peloides termales (pastas de arcilla que se usan en los baños de barro en algunos balnearios y centros terapéuticos) con un dispositivo comercial KD2 basado en esta técnica [25].

La Figura 1.5 muestra esquemáticamente la sonda utilizada en esta técnica. Consiste de una fina aguja hueca de metal (3 mm de diámetro) que contiene una resistencia calefactora y una resistencia térmica por separado. La aguja actúa simultáneamente como fuente de calor y sonda de temperatura después. El historial de la temperatura de la sonda se suele interpretar con la ayuda de las mismas ecuaciones de un THW (ver sección 1.3), pero de una manera relativa, es decir, mediante un calibrado de su respuesta frente a estándares conocidos. Este acercamiento bastante simplista al análisis de una célula algo compleja inevitablemente restringe la exactitud que puede lograrse. Sin embargo, proporciona una capacidad de medida donde quizá ninguna otra técnica es viable. Es a menudo empleado para las medidas en las muestras no homogéneas como rocas o suelos donde simplemente se requiere la conductividad térmica [26].

⁹ Por ejemplo el aparato denominado KD2, comercializado por Decagon devices, Inc. <http://www.decagon.com/>

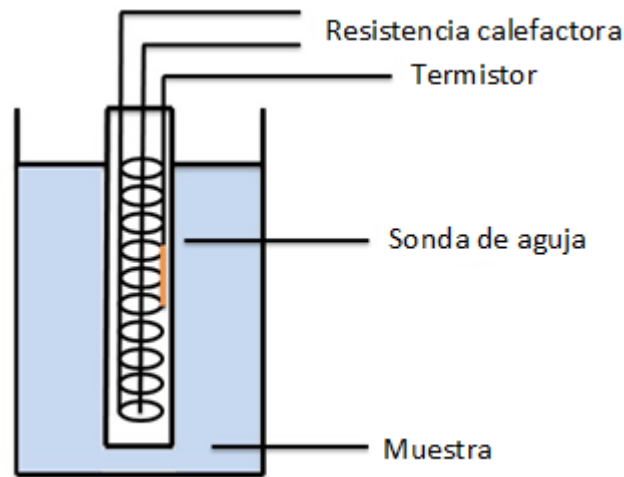


Figura 1.5. Esquema del método de sonda de aguja caliente.

▪ Método del disco caliente

Otra técnica transitoria para la que existe una versión comercial¹⁰ adecuada a materiales sólidos es el instrumento no estacionario del disco caliente, cuyo esquema se muestra en la Figura 1.6. El sensor en este caso es una tira de metal delgada, a menudo de níquel, enrollada en forma de doble espiral en un plano. Está impresa e incrustada dentro de, dos finas capas de un material que es conductor eléctrico pobre, pero un buen conductor térmico. Este calentador del disco es entonces, a su vez, puesto entre dos mitades de una muestra en forma de disco de un material sólido o fijado al exterior de la muestra.

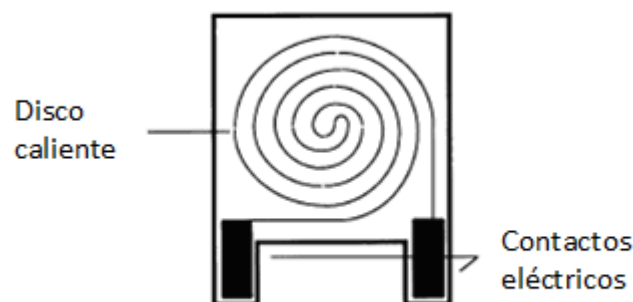


Figura 1.6. Diagrama del método de disco caliente.

La medida realizada es igual que para la técnica del hilo caliente, y el historial de la temperatura del sensor cuando están sujetos a disipaciones eléctricas conocidas se deduce de su carga de resistencia. En una versión más reciente del instrumento, la interpretación de los datos se lleva a cabo a través de una solución numérica de la ecuación diferencial en lugar de una

¹⁰ TCi, de C-Therm technologies: http://www.ctherm.com/products/tci_thermal_conductivity/

aproximación analítica a la misma. La técnica frecuentemente se usa para los estudios de compuestos del polímero, gases, superconductores, y materiales aislantes [26].

▪ Método del Pulso-Láser

El método más utilizado para la determinación de las propiedades de transporte térmico de sólidos es el método del pulso-láser. La razón principal es que puede ser utilizado en un amplio rango de temperaturas y difusividades térmicas. Las mediciones en un rango de temperaturas entre $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ son posibles. El método se ha extendido a una gama amplia de materiales, incluso compuestos, polímeros, vidrios, cerámicas, metales, materiales refractarios, sólidos y aislantes [26] sin limitaciones significativas en la incertidumbre de las medidas.

Este método determina directamente la difusividad térmica a_T definida por la ecuación (1.10), donde puede observarse que, si el calor específico c_p y la densidad másica ρ de un material son conocidas, se puede calcular la conductividad térmica. Por lo tanto, las mediciones de difusividad térmica a menudo se complementan con medidas calorimétricas, para la determinación del calor específico. El principio del método del pulso-láser se basa en calentar una pequeña muestra mediante un breve pulso láser en la parte superior, mientras se detecta el aumento de la temperatura en su parte inferior como se observa en la Figura 1.7.

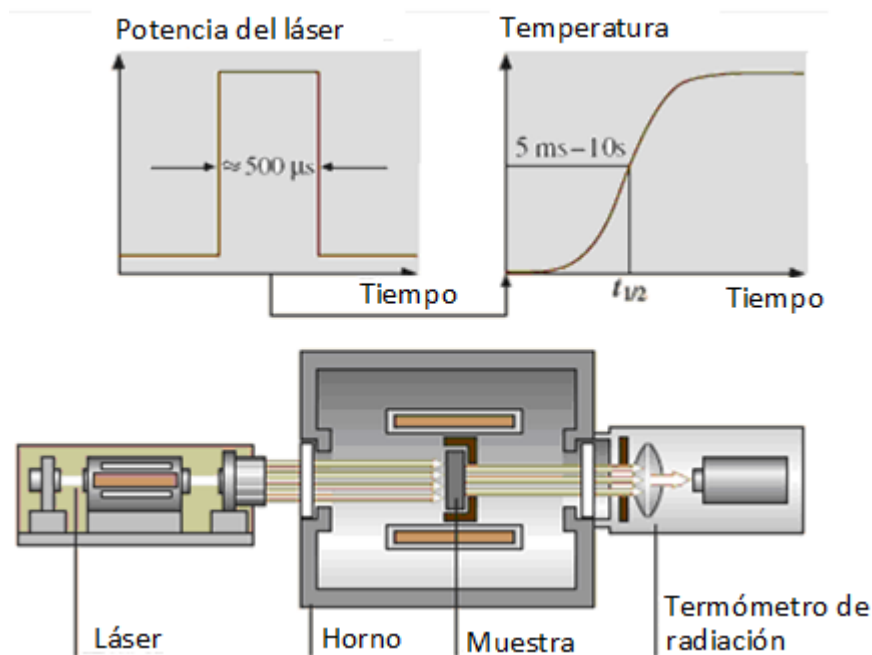


Figura 1.7. Principio de funcionamiento del método del pulso-láser.

Si el pulso del láser se considera instantáneo y si la muestra se mantiene en condiciones adiabáticas, la difusividad térmica de la misma se puede determinar de acuerdo con [20]

$$a_T = 0,1388 \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (1.30)$$

donde d es el espesor de la muestra (normalmente de 2 mm) y $t_{1/2}$ el tiempo necesario para que la temperatura de la superficie inferior de la muestra alcance la mitad de su valor máximo.

La ventaja más importante del método del Pulso-Láser es que, para la determinación de una propiedad térmica, no son necesarias temperaturas absolutas, ni tampoco mediciones de calor. Simplemente basta la determinación de los cambios de temperatura relativa en función del tiempo. Esta es la razón principal por la que la incertidumbre relativa de la medición está en el rango de 3-5%, precisión que se puede alcanzar incluso a altas temperaturas [20].

▪ **Método fototérmico.**

El principio de esta familia de métodos se basa en un cambio inducido por la luz en el estado térmico de un material en estado sólido, líquido o gaseoso. Cuando la luz es absorbida por una muestra, se producen cambios en la temperatura, presión o densidad, que se pueden detectar. Hay métodos en los que la muestra está en contacto con el sistema de detección y otros que involucran sistemas de detección remota sin contacto. Una desventaja de estos métodos es la escasa disponibilidad de propiedades ópticas del material que son necesarias [20]

Los métodos fototérmicos y fotoacústicos para la determinación de la absorción óptica y las propiedades térmicas de los materiales se pueden clasificar de acuerdo a la técnica de detección utilizada. Estos se basan en la medición de los cambios en:

Temperatura: Los cambios de temperatura suelen ser investigados por medio de termometría de contacto (por ejemplo, la técnica fotopiroeléctrica), termometría de radiación o métodos calorimétricos.

Presión: Los cambios de presión se obtienen mediante métodos acústicos.

Densidad: los cambios de densidad incluyen la detección de las variaciones del índice de refracción o de deformaciones de la superficie. Las técnicas más importantes son el método de lente térmica, la técnica de la onda térmica, deflexión del haz, refracción o métodos de difracción.

▪ **Técnica fotoacústica.**

Normalmente, la muestra se coloca en una celda acústicamente sellada que contiene un gas de contacto y un micrófono. Una fuente de luz monocromática periódicamente calienta la muestra y la expansión resultante provoca una onda de presión que se detecta con el transductor de presión del micrófono. Muestras líquidas o sólidas, pueden ser evaluadas mediante el acoplamiento directo de la onda acústica al micrófono o mediante un gas (fluido de acoplamiento) [20].

Una gran variedad de configuraciones fotoacústicas se han desarrollado en función del estado de agregación de la muestra, la propiedad a medir (por ejemplo, la difusividad térmica, propiedades ópticas) o el rango de temperatura y presiones.

▪ **Técnica de la desviación de un Haz óptico.**

Un haz de excitación calienta el material periódicamente, mientras que una onda continua (CW) haz de prueba se utiliza ya sea con el fin de detectar cambios en la densidad del gas cerca de la superficie de la muestra o para sondear la muestra directamente. Dependiendo de la posición relativa entre la excitación y el haz de prueba, configuraciones colineales y perpendi-

culares se distinguen. Si la temperatura de la superficie de la muestra es diferente de la del gas que lo rodea, esto resulta en un gradiente de temperatura entre el gas cerca de la superficie de la muestra y el volumen del gas [20]. Puesto que la densidad de un gas depende de la temperatura, se observa un gradiente del índice de refracción del gas que se observa. Este método, también conocido como la técnica del "espejismo óptico", se basa en la refracción del haz de la sonda causada por la dependencia de la velocidad de la luz en la temperatura del gas.

- **Técnica de la lente térmica.**

Este método es de particular interés para la determinación de las propiedades térmicas de líquidos transparentes y sólidos, tales como vidrios, polímeros o cristales líquidos. La lente fototérmica se crea a través de la dependencia de la temperatura del índice de refracción de la muestra resultante del calentamiento de la misma por un haz láser de excitación. Normalmente la lente produce una divergencia del haz láser que es detectado como una disminución dependiente del tiempo en la potencia en el centro del haz [20].

- **Método del comparador térmico**

El método se basa en la conocida observación de que cuando dos materiales a diferentes temperaturas se ponen en contacto en un área pequeña, la transferencia de calor se lleva a cabo desde el cuerpo más caliente al más frío, que es una función de la conductividad térmica de los materiales. Como resultado, una temperatura intermedia se alcanza muy pronto en el punto de contacto. La temperatura de contacto depende de la conductividad térmica de los dos materiales. Esta técnica se utiliza para medir la conductividad térmica de los líquidos orgánicos y mezclas de líquidos. Recientemente, se utiliza el método modificado de comparación térmica para analizar el proceso de conducción de calor desde el extremo de la comparación a una muy delgada película de diamante CVD [7].

- **Temperatura Modulada por calorimetría diferencial de barrido (TMDSC).**

En esta técnica, la temperatura cambia linealmente con la modulación de la temperatura sinusoidal superpuesta, y la respuesta térmica de la muestra es observada en comparación con la del material de referencia térmicamente inerte. La respuesta de la muestra térmica en forma de diferencia de temperatura se divide en la respuesta en fase con la modulación de la temperatura, y se postula que la respuesta de fase corresponde a la de un proceso reversible, mientras que los otros componentes se deben al proceso no reversible. Las supuestas ventajas de TMDSC es que introduce la capacidad de separar los fenómenos superpuestos, así como una mejor resolución y sensibilidad. Hay problemas relacionados con la interpretación de los datos TMDSC, especialmente cuando los procesos no lineales, como la fusión, la reacción, o la recuperación estructural están involucrados. Se puede obtener la conductividad térmica de materiales aislantes en el rango de 0,1 a 1,5 W / m°C que por lo general cubre, polímeros, cerámicas y vidrios [19].

- **Método de oscilación de temperatura.**

Una de las técnicas de los métodos transitorios es el método de oscilación de temperatura. El principio básico de este método está en la aplicación de una fuente de calor periódica en los contornos. Esto produce la oscilación de temperatura para una localización de la muestra a lo largo de su longitud con la misma frecuencia de la fuente de calor aplicada. La medida de la amplitud y cambio de la fase de la propagación de onda de temperatura puede dar la estimación de las propiedades termofísicas [19].

1.2.3 Comparación entre los métodos de estado estacionario y los métodos de estado transitorio

El método del estado estacionario no puede proporcionar la medida de difusividad térmica explícitamente. Así las otras propiedades como la densidad y el calor específico serán encontradas independientemente de otra medida para calcular el valor de la difusividad térmica. Naturalmente, la propagación del error de las dos medidas puede llevar a bajar la exactitud en el resultado final. También la medida de la conductividad térmica en las temperaturas superiores e inferiores, la eliminación de pérdidas de la radiación es un problema mayor. Sin embargo, haciendo la medida en un instante de tiempo bastante corto minimiza esta pérdida de calor. Es una práctica consolidada para estimar la difusividad térmica por el método no estacionario e indirectamente estimar la conductividad térmica con el calor específico y la densidad conocida a priori. Este acercamiento es sugerido a menudo porque la medida de la difusividad térmica normalmente consume menos tiempo y es más productiva, si se compara con las técnicas estacionarias usadas para las medidas de conductividades térmicas. Estas técnicas para la evaluación de la conductividad térmica requieren la medida del flujo de calor en tiempos más largos, difícil de controlar y no muy exactas.

La técnica del estado estacionario propone dos problemas mayores para los experimentos con vapor y agua como fuentes de calor. Primero, el tiempo requerido para distribuir la temperatura para alcanzar un valor del estado estacionario toma un tiempo largo. Segundo, la difusión de la humedad puede ocurrir de las regiones de altas temperaturas a las regiones de bajas temperaturas, alterando la composición de la muestra. La migración de humedad podría ser bastante sustancial debido al tiempo de ensayos largos. Sin embargo, las técnicas no-estacionarias eliminan ambos problemas principalmente como el período de prueba varía de unos segundos a unos minutos.

En comparación con los métodos del estado estacionario la ventaja de los métodos transitorios es que algunos de ellos dan un conjunto completo de parámetros termofísicos en una sola medida, a saber, el calor específico, la difusividad térmica, la conductividad térmica. El régimen de la medida, la evaluación de los datos así como la geometría de la muestra tienen que ser optimizados para estos métodos no estacionarios para obtener resultados estacionarios.

Además, las técnicas no-estacionarias, desarrolladas para la medida de la difusividad térmica, requieren dimensiones de la muestra menores y pueden operar en un campo de temperaturas amplio. Otra ventaja de medir la difusividad térmica no-estacionaria es la posibilidad de mantener la condición de temperatura constante durante la medida, siendo las variaciones de temperatura típicas durante la medida menores que $1-2^{\circ}\text{C}$ [19].

1.3 Técnica del Hilo Caliente Transitorio (THW)

En esta sección presentamos en más detalle la técnica del THW que es la que, de hecho, hemos utilizado en las medidas de la conductividad térmica que se presentan en esta Tesis Doctoral. Haremos una breve exposición de su teoría, analizaremos el problema de transmisión de calor y deduciremos las ecuaciones que serán utilizadas en el análisis experimental.

En THW se utiliza un hilo fino de un conductor eléctrico, que está completamente rodeado en el material cuyas propiedades termofísicas se desean medir (ver figura 1.4). En $t=0$, usando una fuente de corriente, se inyecta en el hilo una corriente eléctrica de intensidad I conocida. El hilo conductor tiene resistencia eléctrica R y longitud L . Por efecto Joule el hilo se calentará. El aumento de temperatura que se produce en el hilo, $\Delta T(t)$, dependerá de la cantidad de energía que se disipe al medio que lo rodea, que está relacionada con la conductividad térmica

λ del medio (que se supone no conduce la electricidad). El calentamiento del hilo metálico produce un aumento de su resistencia eléctrica. Midiendo la diferencia de potencial entre los extremos del hilo en función del tiempo se puede determinar la conductividad térmica del líquido en el que se encuentra sumergido el hilo. Durante todo el proceso de calentamiento, se supone que el medio que rodea al hilo se encuentra en reposo (sin convección), de tal forma que el campo de temperaturas en su interior, $T(\mathbf{r}, t)$, se obtiene al resolver la ecuación del calor dependiente del tiempo. Como se está disipando energía por efecto Joule, la ecuación correspondiente será con fuente de calor, es decir, la ecuación (1.12). Suponiendo que el hilo es infinito, eligiendo el eje Z coincidente con el centro del hilo, el problema de conducción del calor tendrá simetría cilíndrica.

Existen diversas aproximaciones para modelar el problema de transferencia de calor. Por ejemplo Carslaw y Jaeger [2] suponen un modelo realista en el que el calor se genera uniformemente en una región cilíndrica $r < r_0$, y plantean condiciones de contorno en la interfaz hilo/medio despreciando resistencias térmicas de contacto tipo Kapitza. Sin embargo, para el análisis de los experimentos de esta Tesis Doctoral hemos adoptado la aproximación más sencilla, como se describe, por ejemplo, en el libro de Das et al. [27]. Por tanto, supondremos el hilo de longitud infinita y radio despreciable $r_0 \approx 0$, o equivalentemente, que la longitud del hilo es mucho mayor que su radio $r_0 \ll L$. En este caso, la fuente de calor que hay que sustituir en la ecuación (1.12) se puede representar como proporcional a una delta de Dirac en la coordenada cilíndrica radial, es decir

$$\dot{q}(r, \theta, z, t) = \begin{cases} 0, & t < 0, \\ \dot{q} \delta(r), & t > 0. \end{cases} \quad (1.31)$$

Además, supondremos que la intensidad de la fuente de calor (por unidad de longitud del hilo) es constante y dada por el efecto Joule $\dot{q} = I^2 R / L$ (en watt por unidad de longitud). En ese caso, al sustituir (1.31) en (1.12), el problema resultante, suponiendo todos los coeficientes constantes¹¹ se puede resolver directamente usando el método de la función fuente [2, 28] o función de Green que, para la coordenada radial del sistema cilíndrico nos da como solución:

$$T(r, t) = T_0 + \frac{I^2 R}{4\pi\lambda L} \int_0^t \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{r^2 \rho c_p}{4\lambda \tau}\right) d\tau \quad (1.32)$$

donde T_0 es la temperatura de equilibrio cuando comienza el calentamiento, ρ la densidad del medio y c_p su capacidad calorífica (en principio, a presión constante). En la ecuación (1.32), el origen de tiempos se toma en el momento que se pone en marcha la fuente de intensidad. Nótese que cuando $t \rightarrow 0$ la temperatura es uniforme e igual a T_0 . La ecuación (1.32) nos da la temperatura en el medio que rodea al hilo, dependiendo del tiempo t y de la distancia al hilo, r . A continuación, supondremos que la temperatura del hilo viene dada por la propia ecuación (1.32), evaluada en $r = r_0$. En $r < r_0$, como la conductividad térmica del material metálico del hilo es mucho mayor que la del medio que lo rodea, la temperatura será uniforme, igual a $T(r_0, t)$, y no dependerá de r . Adoptando estas hipótesis [27], se obtiene que el incremento de la temperatura del hilo durante el experimento será: $\Delta T(t) = T(r_0, t) - T_0$. La integral contenida en la ecuación (1.32) se puede hacer exactamente, y se obtiene para el incremento de la temperatura del hilo:

¹¹ Incluida la resistencia eléctrica del hilo R , lo que supone despreciar posibles efectos de auto-calentamiento

$$\Delta T(t) = \frac{I^2 R}{4\pi\lambda L} \text{Ei}\left(\frac{r_0^2 \rho c_p}{4\lambda t}\right), \quad (1.33)$$

donde $\text{Ei}(x)$ es la función exponencial integral [29]. Para tiempos largos ($t \gg r_0^2 \rho c_p / 4\lambda$), la función $\text{Ei}(x)$ se puede sustituir por su desarrollo asintótico cuando $x \rightarrow 0$ [29] obteniendo:

$$\Delta T(t) \approx \frac{I^2 R}{4\pi\lambda L} \left[-\gamma - \ln\left(\frac{r_0^2 \rho c_p}{4\lambda t}\right) \right], \quad (1.34)$$

donde $\gamma \approx 0.577$ es el número de Euler. En la práctica, como veremos, la condición de tiempos “largos” implica unos pocos milisegundos. El aumento de temperatura del hilo, dado por la ecuación (1.34), provocará un aumento de su resistencia eléctrica. Para conductores metálicos, en rangos relativamente amplios de temperatura, suele ser una buena aproximación el suponer que la resistencia eléctrica depende linealmente de la temperatura:

$$R = R_0 + m(T - T_0) \quad (1.35)$$

donde R_0 es la resistencia eléctrica a la temperatura T_0 y m ($\Omega \text{ K}^{-1}$) es la pendiente de la relación lineal entre temperatura y resistencia eléctrica del hilo. Los coeficientes en la ecuación (1.35) pueden obtenerse experimentalmente de forma sencilla.

Finalmente, en un experimento THW, el aumento en la resistencia eléctrica del hilo debido al calentamiento se suele obtener experimentalmente midiendo la diferencia de potencial entre sus extremos $V(t)$. Combinando (1.34) con (1.35) y la ley de Ohm, se obtiene inmediatamente que para tiempos largos:

$$V(t) = V_0 + m \frac{I^3 R}{4\pi\lambda L} \left[-\gamma - \ln\left(\frac{r_0^2 \rho c_p}{4\lambda t}\right) \right], \quad (1.36)$$

con $V_0 = IR_0$, la diferencia de potencial asociada a la resistencia inicial del hilo. La ecuación (1.36) indica una dependencia lineal de $V(t)$ frente a $\ln(t)$,

$$V(t) = a + b \ln t. \quad (1.37)$$

De la pendiente b de dicha recta (en representación semi-logarítmica) puede obtenerse la conductividad térmica de la muestra como:

$$\lambda = \frac{m I^3 R}{4\pi b L}. \quad (1.38)$$

Por consiguiente, un ajuste de los puntos experimentales de una curva de calentamiento individual, $\{\ln t_i, V_i\}$, proporciona un valor de la conductividad térmica del medio que rodea el hilo. En el Capítulo 3 mostraremos curvas individuales de calentamiento adquiridas con nuestro dispositivo experimental que muestran como, efectivamente, datos reales están bien representados por la ecuación (1.37), al menos asintóticamente a tiempos largos.

Obsérvese que todas las propiedades involucradas en la determinación de λ por (1.38) se pueden determinar por medidas independientes. En principio no es necesario calibrar un calorímetro THW, ni hacer medidas por comparación. El método THW proporciona, por tanto, valores absolutos para la conductividad térmica. Además, y como se explicó en la sección 1.2.3, al tratarse de un método transitorio no es necesario esperar largos tiempos para que se equili-

bren gradientes de temperatura. De hecho, como se describirá con más detalle en el Capítulo 3, la duración típica de un experimento es de 1 s, durante el cual se adquieren del orden de 300 a 350 medidas de voltaje. Es de destacar que la teoría más completa de Carslaw y Jaeger [2] proporciona un desarrollo asintótico para tiempos largos cuya pendiente logarítmica b está relacionada con la conductividad térmica del medio por la misma ecuación (1.38). Este es el principal motivo por el que hemos preferido aquí esta exposición más breve de la teoría.

Es interesante observar en la ecuación (1.37) que, del ajuste de los puntos experimentales, se obtienen dos parámetros independientes, la pendiente b y la ordenada en el origen a . Por consiguiente, en principio, sería posible en un sólo calentamiento no sólo medir la conductividad térmica, sino también la difusividad térmica que se definió en (1.10). Efectivamente, comparando (1.36) y (1.37) se obtiene que la difusividad térmica puede expresarse como:

$$a_T = \frac{\lambda}{\rho c_p} = \frac{r_0^2}{4} \exp\left(\frac{a - IR_0}{b} + \gamma\right). \quad (1.39)$$

Sin embargo, aunque THW proporciona un método bastante preciso para determinar λ a través de la ecuación (1.38), la determinación de a_T a partir de (1.39) no es igualmente precisa o fiable. Simplemente, la presencia en la ecuación (1.39) de una diferencia en un exponente ya indica, desde un punto de vista estrictamente matemático, que los errores asociados serán muy grandes. Además, la teoría más completa de Carslaw y Jaeger [2], aunque reproduce (1.38) para la pendiente b , obtiene una expresión diferente (más complicada) para la ordenada a . En el Capítulo 3 se presentará un análisis tentativo de los datos experimentales para obtener a_T a partir de la ecuación (1.39), que confirma lo que aquí se ha escrito.

Por supuesto, la teoría que hemos presentado en esta sección corresponde al tratamiento más elemental del problema [27], y contiene múltiples aproximaciones. En primer lugar, al utilizar la función de Green en coordenadas cilíndricas, suponemos que la fuente (el hilo) tiene radio nulo para, a continuación, evaluar la temperatura del hilo como la temperatura del medio que lo rodea evaluada a $r = r_0$, lo que resulta auto-contradictorio. Como ya se ha indicado Carslaw y Jaeger [2] hacen un tratamiento más completo del problema en su libro (Sección 13.7.IV), considerando el diámetro finito del hilo y la condición de contorno adecuada. Sin embargo, como también se ha dicho, el resultado así obtenido no afecta a la ecuación (1.38) para la pendiente asintótica a tiempos largos¹². Otra aproximación implícita en nuestro desarrollo es suponer infinita la longitud del hilo. Como se discutirá más pormenorizadamente en la Sección 6.1, los efectos debidos a la longitud finita del hilo han sido estudiados muy en detalle por Blackwell [30], y también por Kestin y Wakeham [31]. Aunque una discusión detallada sobre el efecto de la longitud finita del hilo se deje para el Capítulo 6, podemos anticipar aquí que, en general, dicho efecto puede despreciarse si la variación de la resistencia eléctrica del hilo durante la medida (el calentamiento) es mucho más pequeña que la propia resistencia del hilo, $\Delta R / R \ll 1$, ver Sección 6.1.

Otra aproximación que hemos realizado aquí es tomar, para la intensidad de la fuente de calor en la ecuación (1.31), la resistencia eléctrica R que se mide a $t = 0$. Eso supone despreciar posibles efectos de auto-calentamiento del hilo, esto es, que la resistencia y, por tanto, el calor disipado aumenta con el tiempo. Los efectos del auto-calentamiento resultan despreciables en la práctica, porque $m\Delta T / R \ll 1$ (donde ΔT es el aumento total de la temperatura del hilo en un experimento típico). Observamos que los efectos de auto-calentamiento y tamaño finito son del mismo orden de magnitud. Otras correcciones a la teoría, debidas a la transmisión de energía por radiación, han sido estudiadas por Nieto de Castro et al. [32]. Sin embargo, para

¹² Aunque sí a la ordenada en el origen, como también se ha dicho

temperaturas en torno al ambiente, dichas correcciones son completamente despreciables, de unas pocas décimas por ciento. Más correcciones a la teoría, debidas al trabajo de compresión, que pueden ser relevantes para gases, han sido estudiadas por Assael et al. [33].

En la práctica, las desviaciones más importantes respecto a la ecuación (1.36) son debidas a la aparición de convección cuando el medio que rodea al hilo caliente es un fluido (no existe convección en sólidos). Cuando el medio que rodea al hilo es un fluido, la teoría debe tener en cuenta el acoplamiento entre la ecuación del calor (1.12) y la ecuación del movimiento del propio fluido (Navier-Stokes). En ese caso, puede demostrarse que la solución (1.34) (que, claro, existe para velocidad de fluido nula, $\mathbf{u}=0$) es inestable. Sin embargo, estudios teóricos y experimentales demuestran que debido a efectos viscosos, cuando se parte desde un estado inicial de reposo, la aparición de convección se retrasa, existe un cierto tiempo de retardo (delay time, t_d) durante la cual (1.34) sigue siendo válida. Volveremos sobre este asunto en la Sección 3.2. Además, como es discutido en más detalle por Rodel et al. [34], la aparición de convección en un calentamiento individual se puede verificar de forma inmediata, porque se manifiesta en evidentes desviaciones de la linealidad logarítmica que implica ecuación (1.37) a tiempos mayores que t_d [35].

En el Capítulo 3 presentaremos un análisis pormenorizado de la aparición de convección en THW para el dispositivo experimental que hemos desarrollado. También en el Capítulo 3, en conexión con la estimación de los errores sistemáticos asociados a nuestro dispositivo, comentaremos sobre los efectos prácticos de las distintas aproximaciones que se hacen en la teoría presentada aquí.

1.3.1 Efecto de la entalpía de cambio de fase

En la teoría presentada que concluye con la ecuación (1.36) se ha supuesto que todo el calor generado en el hilo por efecto Joule se disipa por conducción térmica al medio que lo rodea. Como ya se ha indicado, eso no es cierto si aparece convección en el medio y, por consiguiente, las ecuaciones aquí presentadas no serán válidas. Otra circunstancia en la que eso tampoco es cierto es si, al aumentar su temperatura, aparece un cambio de fase en el medio que rodea al hilo. En ese caso, parte del calor generado por efecto Joule se disipará en calor latente y no en conducción. Esta segunda circunstancia es especialmente perjudicial para los propósitos de esta Tesis Doctoral, en la que pretendemos medir mediante THW materiales en estado líquido y en estado sólido, en un rango de temperatura que incluye la temperatura de fusión del material. Obviamente, calentamientos del hilo que comiencen en estado sólido a una temperatura no muy lejana de la temperatura de fusión pueden provocar una fusión parcial del material. En esas circunstancias las ecuaciones teóricas presentadas en este Capítulo no serán válidas.

El problema de THW con cambio de fase ha sido estudiado teóricamente, también por su relevancia práctica en problemas prácticos, como la congelación alrededor de tuberías por las que circulan líquidos fríos. Carslaw y Jaeger [2] presentan en su libro (Sección 11.6) una solución para el caso de una fuente lineal en coordenadas cilíndricas, bajo la hipótesis de que el frente de congelación¹³ mantiene también siempre geometría cilíndrica, con un radio de aumento con el tiempo. Bajo esas hipótesis es posible obtener una solución analítica de la ecuación del calor que verifica las condiciones de contorno adecuadas, tanto en la región interior al frente de congelación como en la región exterior. La hipotética temperatura del hilo mantendría (para tiempos asintóticamente largos) una dependencia del tipo (1.37), pero la pendiente logarítmica b ya no está dada por (1.38). En este caso la pendiente logarítmica depende tanto de las conductividades térmica de las dos fases como la entalpía de cambio de fase de fusión, a

¹³ O de fusión, en nuestro caso

través de una ecuación algebraica no-lineal complicada de la que no se puede despejar analíticamente ninguna de las tres propiedades termofísicas en cuestión.

Quizá se pudiera utilizar la teoría que presentan Carslaw y Jaeger [2] para 'corregir' medidas de THW afectadas por el fenómeno de la entalpía de cambio de fase. Sin embargo, parece que de momento no se ha presentado un estudio en ese sentido en la literatura. No es el objetivo de esta Tesis Doctoral hacer un estudio de ese tipo y, para tener en cuenta este problema, hemos adoptado la estrategia de calificar como no-válidas o dudosas medidas obtenidas en estado sólido con una temperatura inicial próxima a la temperatura de fusión. Como se verá, este es un asunto que aparecerá en numerosas ocasiones a lo largo de esta Tesis

1.3.2 Hilos calientes estacionarios

Para aclarar confusiones que a veces se presentan, queremos concluir este capítulo refiriéndonos a los hilos calientes **estacionarios** que se usan frecuentemente como sensores de **velocidad** de un fluido, por ejemplo, en velocimetría, anemometría o aviónica. Esta técnica estacionaria es generalmente conocida como Hot-wire anemometry [36] y tiene semejanzas con THW: un hilo conductor fino por el que circula una corriente eléctrica está sumergido en el seno de un fluido. La principal diferencia con THW es que en el caso de hilos calientes estacionarios hay convección, o sea, que el fluido que rodea el hilo se está moviendo. La física del problema es semejante: la energía que se disipa en el hilo depende del medio que lo rodea, pero en este caso el mecanismo principal de disipación es la convección (de hecho, la conducción es despreciable). Como la convección es un mecanismo de transporte de energía más efectivo que la conducción, teoría y experimentos muestran que si hay convección en el medio que rodea al hilo, su temperatura (resistencia eléctrica) alcanzará un valor estacionario. Por supuesto, la ecuación (1.34) ya no es válida si hay convección. La temperatura estacionaria está relacionada con el ritmo del transporte convectivo, el cual, a su vez, depende de la velocidad (convección) del fluido. Puede demostrarse que, cuando se alcanza el estado estacionario, la potencia eléctrica disipada puede expresarse como [36]

$$I^2 R_{\infty} = V^2 / R_{\infty} = A + Bu^{0.5} \quad (1.40)$$

donde R_{∞} es la resistencia eléctrica del hilo en el estado estacionario, A y B son dos constantes que dependen de la naturaleza y geometría del hilo y del medio que lo rodea, mientras que u es la velocidad convectiva del fluido en torno al hilo¹⁴. Si las constantes A y B se determinan por calibrado, la ecuación (1.40) puede servir para determinar la velocidad del fluido.

Como vemos, aunque existen ciertas similitudes, el hilo caliente estacionario es una técnica de medida distinta de THW. La física es distinta: convección frente a conducción, y lo que se obtiene de la misma también: velocidad frente a la conductividad térmica. Sin embargo, también es cierto que, en cierto sentido, la técnica estacionaria puede concebirse como el estadio final de THW con fluidos, una vez que ha aparecido la convección y ésta se ha desarrollado completamente.

1.4 Referencias

- [1] Müller I. A History of Thermodynamics. Berlin: Springer; 2007.
- [2] Carslaw HS, Jaeger JC. Conduction of Heat in Solids. New York: Clarendon Press, Oxford; 1959.

¹⁴ O un valor representativo de la misma.

- [3] Cengel YA, Ghajar AJ. *Transferencia de Calor y Masa. Fundamentos y aplicación* 4ta Edición Mc Graw Hill; 2011.
- [4] Groot SRd, Mazur P. *Non-equilibrium thermodynamics*. New York: Dover; 1984.
- [5] Ozisik MN. *Heat Conduction*. New York: John Wiley & Sons; 1993.
- [6] Redondo MG. *Estudio mediante simulación analógica eléctrica del campo térmico y de los flujos caloríficos en recintos de hormigón en masa desde su puesta en obra*. Madrid: Universidad Complutense de Madrid; 1994.
- [7] Demirel Y. *Nonequilibrium Thermodynamics, Transport and rate processes in Physical and Biological systems*. Amsterdam: Elsevier; 2002.
- [8] Kjelstrup S, Bedeaux D, Johannessen E, Gross J. *Non-Equilibrium Thermodynamics for Engineers*. Singapur: World Scientific; 2010.
- [9] Lebon G, Jou D, Casas-Vázquez J. *Understanding Non-equilibrium thermodynamics*. Berlin: Springer; 2008.
- [10] Schelling PK, Phillips SR, Keblinski P. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. *Phys Rev B*. 2002;65:1-12.
- [11] Bresme F, Hafskjold B, Wold I. Nonequilibrium Molecular Dynamics Study of Heat Conduction in Ionic Systems. *The Journal of Physical Chemistry*. 1996;100:1879-88.
- [12] Ikeshoji T, Hafskjold B. Non-equilibrium molecular dynamics calculation of heat conduction in liquid and through liquid-gas interface. *Mol Phys*. 1994;81:251-61.
- [13] Kumar P, Stanley HE. Thermal conductivity minimum: a new water anomaly. *J Phys Chem B*. 2011;115:14269-73.
- [14] Romer F, Lervik A, Bresme F. Nonequilibrium molecular dynamics simulations of the thermal conductivity of water: a systematic investigation of the SPC/E and TIP4P/2005 models. *J Chem Phys*. 2012;137:074503.
- [15] Galliero G, Volz S. Thermodiffusion in model nanofluids by molecular dynamics simulations. *J Chem Phys*. 2008;128:064505.
- [16] Lervik A, Bresme F, Kjelstrup S, Bedeaux D, Rubi JM. Heat transfer in protein-water interfaces. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*. 2010;12:1610-7.
- [17] Kubo R, Toda M, Hashitsume N. *Statistical Physics II: Nonequilibrium Statistical Mechanics*: Springer; 1978.
- [18] Vogelsang R, Hoheisel C, Ciccotti G. Thermal conductivity of the Lennard-Jones liquid by molecular dynamics calculations. *J Chem Phys*. 1987;86:6371-5.
- [19] Patle SD, Sahoo RK. Estimation of Thermophysical Properties by Temperature Oscillation Method", . *Proceedings of the 18th National and 7th ISHMT- ASME Heat and Mass Transfer Conference*. IIT Guwahaty2006. p. 1014-21.
- [20] Czichos H, Saito T, Smith L. *Springer Handbook of Materials Measurement Methods Thermal Properties*: Springer; 2006.
- [21] Franco A. An apparatus for the routine measurement of thermal conductivity of materials for building application based on a transient hot-wire method. *Appl Therm Eng*. 2007;27:2495-504.
- [22] Cuenca Y, Salavera D, Vernet A, Teja AS, Vallès M. Thermal conductivity of ammonia + lithium nitrate and ammonia + lithium nitrate + water solutions over a wide range of concentrations and temperatures. *International Journal of Refrigeration*. 2014;38:333-40.
- [23] Wu J, Assael MJ, Antoniadis KD, Wang C, Aandelis A, Hu J, et al. Thermal conductivity and diffusivity *Experimental Thermodynamics Volume IX* Londres: The Royal Society of Chemistry; 2014. p. 132-72.
- [24] Mutnuri B, Orhan A. *Thermal conductivity characterization of composite material*. Morgantown, West Virginia: West Virginia University; 2006.

- [25] Caridad V, Ortiz de Zárate JM, Khayet M, Legido JL. Thermal conductivity and density of clay pastes at various water contents for pelotherapy use. *Appl Clay Sci.* 2014;93-94:23-7.
- [26] Wakeham WA, Assael MJ. *Thermal Conductivity Measurement*: CRC Press LLC; 1999.
- [27] Das SK CS, Yu W, Pradeep T. *Nanofluids: Science and Technology*. New York: Wiley; 2007.
- [28] Hahn DW, Ozisik MN. *Heat Conduction*, 3rd Edition, Wiley, 2012. New Jersey: Wiley; 2012.
- [29] Gradshteyn IS, Ryzhik IM. *Table of integrals, series and products*, 5^a Ed. San Diego: Academic Press; 1994.
- [30] Blackwell JH. The axial-flow error in the thermal conductivity probe. *Can J Phys.* 1956;34:412-7.
- [31] Kestin J, Wakeham WA. A contribution to the theory of the transient hot-wire technique for thermal conductivity measurements",. *Physica.* 1978;92A:102-12.
- [32] Nieto de Castro CA, Perkins RA, Roder HM. Radiative heat transfer in transient hot-wire measurements of thermal conductivity. *Int J Thermophys.* 1991;12:985-97.
- [33] Assael MJ, Karagiannidis L, Richardson SM, Wakeham WA. Compression work using the transient hot-wire Method. *Int J Thermophys.* 1992;13:223-35.
- [34] Roder HM, Perkins RA, Laesecke A, Castro CANd. Absolute Steady-State Thermal Conductivity Measurements by Use of a Transient Hot-Wire System. *J Res Natl Inst Stan.* 2002;105:221-53.
- [35] Chen G, Yu W, Singh D, Cookson D, Routbort J. Application of SAXS to the study of particle-size-dependent thermal conductivity in silica nanofluids. *J Nanopart Res.* 2008;10:1109-14.
- [36] Comte-Bellot G. Hot-wire anemometry. *Annual Review of Fluid Mechanics.* 1976;8:209-31.

Capítulo 2. Materiales de Cambio de Fase (PCM). Nanofluidos y nanocompuestos

Este Capítulo está dividido en dos partes. En una primera, que comprende las Secciones 2.1 y 2.2, se hace una introducción a los materiales de cambio de fase, conocidos por sus siglas en inglés *Phase Change Materials* (PCM). Ésta es una tecnología complementaria, de uso ya habitual en el diseño de procesos de transferencia térmica, pero que todavía tiene cierto margen de mejora. En la segunda parte del Capítulo, que comprende las secciones 2.3 y 2.4, se hace una introducción a la tecnología emergente de los nanofluidos y/o nanocompuestos, que tiene un gran potencial de uso futuro en transferencia térmica.

Los PCM son sustancias con alto calor latente, por consiguiente, a la temperatura de cambio de fase, estos materiales son capaces de almacenar o liberar grandes cantidades de energía. Es por ello que los PCM se utilizan frecuentemente en procesos de almacenamiento de energía térmica (TES, Thermal Energy Storage). Más en particular habría que decir TES en forma de calor latente (también conocido como LHS, o *Latent Heat Storage*). El almacenamiento de energía como calor latente en un PCM se puede lograr a través de transiciones de fase sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-gas y también, en principio, por el cambio de fase de líquido-gas. Sin embargo, sólo el cambio de fase de sólido-líquido se viene utilizando para TES en la práctica. Los PCM de uso más común son compuestos orgánicos, tales como hidrocarburos, parafinas y algunos ácidos grasos de cadena corta. En TES, los PCM compiten con los llamados TCM (*Thermochemical Materials*) en los que la energía térmica se almacena no como entalpía de cambio de fase, sino como entalpía de reacción química, y/o entalpía asociada a procesos físico-químicos de adsorción. Entre los materiales TCM más utilizados destacan compuestos inorgánicos, en particular sales hidratadas, y entre los materiales de adsorción zeolitas o gel de sílice [1].

2.1 Clasificación de los materiales usados en almacenamiento de energía (TES)

Dentro del ámbito de las sustancias que se utilizan en almacenamiento de energía (TES), una buena clasificación es la ofrecida por Abhat en 1983 [2], que hemos representado esquemáticamente en la Figura 2.1, resaltando los métodos de almacenamiento basados en cambios de fase sólido-líquido, que son los que se examinarán en esta Tesis Doctoral. También, por otra parte, los PCM basados en una transición sólido-líquido tienen una gran cantidad de ventajas en cuanto a la densidad de energía almacenada, facilidad de manipulación, escasos riesgos y toxicidad, etc., constituyendo desde el comienzo del uso de tecnologías TES alternativas, la opción energética industrialmente más eficaz y más utilizada en la práctica [3].

En general, como se muestra en la Figura 2.1, la energía térmica se puede almacenar en forma de calor sensible, calor latente o calor termo-químico (es decir, el calor implicado en una reacción química reversible), pero también cualquier combinación entre ellos. Por lo que se refiere al almacenamiento TES por calor sensible, el material por antonomasia es el agua caliente, que se utiliza abundantemente en multitud de sistemas y procesos, tanto domésticos como industriales, y que es la referencia por comparación para cualquier nueva alternativa tecnológica. El almacenamiento de energía térmica en materiales TCM o en materiales de adsorción es un campo activo de investigación, del que se esperan resultados interesantes en los próximos años. Sin embargo, es el almacenamiento de energía en forma de calor latente en PCM el que llama más especialmente la atención, debido a su densidad de almacenamiento (es decir, el calor por unidad de volumen) bastante alta, y a su capacidad para proporcionar calor a una temperatura relativamente constante, la que corresponde a la temperatura de transición de fase del PCM utilizado [3-6]. Por todos estos motivos, la rama que corresponde a los PCM en el esquema de la Figura 2.1 se muestra en más detalle.

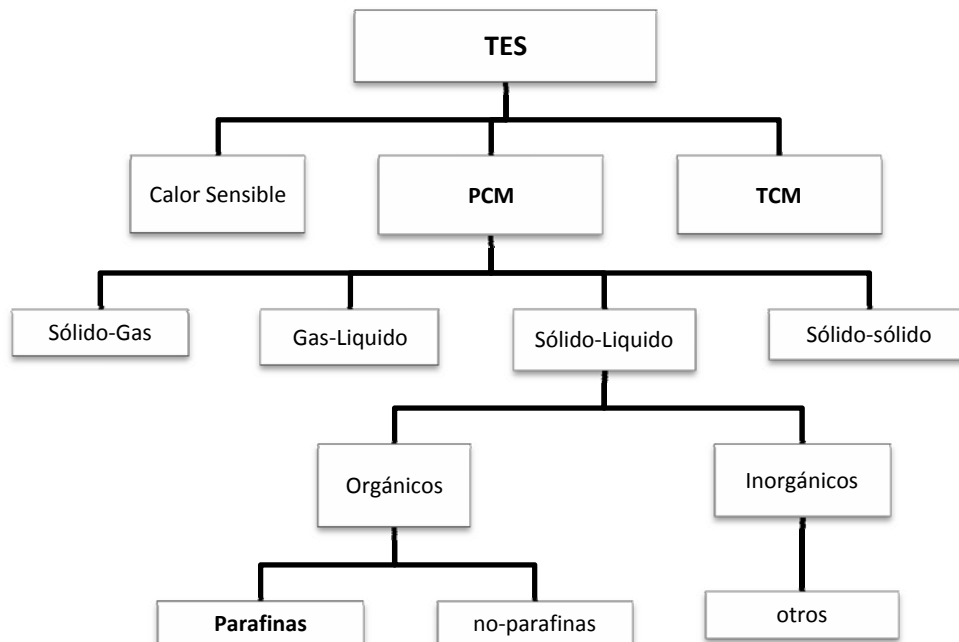


Figura 2.1. Clasificación de los materiales con cambio de fase, adaptada de la ref. [5]

Como enfatiza la Figura 2.1 y ya se ha mencionado, entre las cuatro posibilidades de cambio de fase (sólido/gas, líquido/gas, sólido/sólido, y sólido/líquido), la transición sólido/líquido es la más prometedora y económicamente llamativa para sistemas prácticos de almacenamiento de energía térmica TES. Durante el ciclo de fusión, la energía se almacena en forma de calor latente de fusión, y luego se recupera durante la etapa de solidificación. En comparación con las transiciones líquido/gas y sólido/gas, la transición sólido/líquido implica menor cambio de volumen (en general inferior al 10%) y por lo tanto requiere menor espacio para almacenar la energía, aunque implica, en comparación, un calor latente más pequeño que en el caso de transiciones al estado vapor [5]. Los cambios de estado sólido-sólido suelen tener un calor latente muy pequeño y no se suelen considerar en la práctica.

Las principales características físico-químicas que deben cumplir los PCM para ser un buen candidato como almacenador de energía térmica se muestran de forma resumida en la Tabla 2.1, adaptada de la ref. [3]. Excepto la de poseer una temperatura de fusión en el rango de operación conveniente, la mayoría de los PCM utilizados en la práctica no satisfacen todas las

propiedades deseables que se enumeran en la Tabla 2.1. En consecuencia, los materiales disponibles se utilizan tratando de compensar los déficits en las propiedades físico-químicas mediante una buena ingeniería, con un adecuado diseño del sistema de almacenamiento [3, 7].

Tabla 2.1. Propiedades termofísicas deseables para materiales PCM, adaptada de la ref. [3]

Propiedades térmicas	Propiedades físicas
<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura de fusión adecuada al uso • Calor latente de cambio de fase elevado • Alta la conductividad térmica 	<ul style="list-style-type: none"> • Mínima variación de volumen • Alta Densidad • Alta La capacidad calorífica • No debe producirse subenfriamiento
Propiedades químicas	Otras Propiedades
<ul style="list-style-type: none"> • Estabilidad • No debe existir separación en su fase condensada • Compatibilidad con materiales • No toxico, no inflamable, no contaminante, no corrosivo 	<ul style="list-style-type: none"> • Barato • Abundante

2.1.1 Comparación PCM / TCM. Materiales orgánicos e inorgánicos

Existen cientos de materiales que, en las últimas décadas, han sido considerados para su uso como PCM o TCM [2-5, 8-11] en TES. En general, los materiales investigados como PCM suelen ser orgánicos, mientras que los materiales investigados como TCM suelen ser inorgánicos. Los PCM investigados funden y solidifican en una amplia gama de temperaturas, pero la temperatura de fusión es fija para cada material, y existe una discontinuidad de salto finito en su entalpía como función de la temperatura. En el caso de los TCM, la base física del almacenamiento de energía es una reacción química, típicamente la hidratación reversible de una sal inorgánica. Por consiguiente, el valor de los potenciales termodinámicos (entalpía) a una cierta temperatura viene dado por el equilibrio químico entre la sal y, normalmente, la humedad ambiente. En consecuencia, la entalpía de los TCM no presenta discontinuidades, aunque sí un cambio de pendiente y una variación muy importante en torno a la temperatura de activación de la correspondiente reacción química. Las investigaciones de las últimas décadas han dado lugar a una relativa buena caracterización de varias propiedades termofísicas, tanto de materiales que se pueden usar como PCM como de materiales TCM. A modo de resumen presentamos en la Tabla 2.2, adaptada de la ref. [9], un resumen comparativo de las propiedades termofísicas de algunos de los materiales PCM y TCM más comunes y más investigados.

Tabla 2.2. Comparación de propiedades termofísicas entre algunos de los TCM y PCM más comunes, adaptada de la ref. [9].

TCM, Inorgánicos	Temperatura de activación (°C)	Entalpía de reacción (kJ/kg)	Conductividad térmica (W/m K)	Densidad (kg/m ³)
MgCl ₂ ·6H ₂ O	117	168.6	0.570 (seca, 120°C)	1450 (seca, 120°C)
			0.694 (hidratada, 90°C)	1569 (hidratada, 20°C)
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	89	162.8	0.490 (seca, 95°C)	1550 (seca, 94°C)
			0.611 (hidratada, 37°C)	1636 (hidratada, 25 °C)
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	48	265.7	0.653 (seca, 85.7 °C)	1937 (seca, 84 °C)
			1.225 (hidratada, 23 °C)	2070 (hidratada, 24 °C)
CaCl ₂ ·6H ₂ O	29	190.8	0.540 (seca, 38.7 °C)	1562 (seca, 32 °C)
			0.1.088 (hidratada, 23 °C)	1802 (hidratada, 24 °C)
PCM, Orgánicos	Temperatura de fusión (°C)	Entalpía de fusión (kJ/kg)	Conductividad térmica (W/m·K)	Densidad (kg/m ³)
Cera de parafina	64	173.6	0.167 (líquido, 63.5 °C)	790 (líquido, 65 °C)
			0.346 (sólido, 33.6 °C)	916 (sólido, 24 °C)
Polyglycol E600	22	127.2	0.189 (líquido, 38.6 °C)	1126 (líquido, 25 °C)
			–	1232 (sólido, 4 °C)
PCM, Ácidos grasos				
Ácido palmítico	64	185.4	0.162 (líquido, 68.4 °C)	850 (líquido, 65 °C)
			–	989 (sólido, 24 °C)
Capric acid	32	152.7	0.153 (líquido, 38.5 °C)	878 (líquido, 45 °C)
			–	1004 (sólido, 24 °C)
Caprylic acid	16	148.5	0.149 (líquido, 38.6 °C)	901 (líquido, 30 °C)
			–	981(sólido, 13 °C)

Entre los materiales propuestos para TCM destacan las **sales hidratadas**. Una sal hidratada es una combinación de un compuesto y agua, encontrándose esta molécula de agua en el interior de una red cúbica. El agua se libera cuando la sustancia es sometida a altas temperaturas. La reacción química es reversible, y la sal vuelve a hidratarse en presencia de aire húmedo. Existe una importante diferencia de entalpía entre la sal hidratada y la correspondiente sal seca, mientras que las conductividades térmicas de ambas son parecidas y relativamente altas. Ello es consecuencia de que al secarse no se producen variaciones importantes ni de densidad ni de volumen (ver Tabla 2.2). Como desventajas debe mencionarse que las sales hidratadas, particularmente a altas temperaturas, son corrosivas para la mayoría de los metales con los que se construyen los distintos sistemas de almacenamiento y reactores químicos necesarios para un proceso completo de TES. Por otra parte, muchas de las sales presentan separación de fases al rehidratarse (en algún caso se trata de mezclas eutécticas), además de efectos de subenfriamiento bastante importantes. Otro inconveniente es que las sales hidratadas, al calentarse, pueden sufrir otras reacciones químicas (descomposición) y formar otros compuestos, con desprendimiento de hidrógeno u otros gases que se consideran peligrosos y/o nocivos. Además, estas descomposiciones son normalmente irreversibles, la sal ya no se re-hidrata al ponerla en contacto con aire húmedo, y pierde capacidad de almacenamiento a lo largo de repetidos ciclos [7]. Aunque no se recogen en la Tabla 2.2, otros materiales que se están empezando a investigar para su uso en TES son los llamados materiales de adsorción, típicamente gel de sílice o zeolitas. En estos casos, al igual que en la mayoría de los TCM, es la adsor-

ción/desorción de agua en una matriz sólida el proceso físico responsable del almacenamiento de energía, y las diferencias de entalpía pueden ser importantes.

Por lo que se refiere a los PCM, los de uso más habitual suelen ser compuestos orgánicos basados en carbono, hidrógeno y oxígeno y muchas veces con nitrógeno, azufre, fósforo, boro o halógenos. El grupo de PCM orgánicos más importante son las parafinas, objeto principal de estudio en esta Tesis Doctoral y de las que hablaremos más en detalle a continuación. Entre los PCM de tipo orgánico que no son parafinas, se deben mencionar algunos ácidos grasos, ésteres, alcoholes y glicoles, ver Tabla 2.2. Estos otros materiales, generalmente, tienen excelentes propiedades de fusión y solidificación, pero su coste es aproximadamente tres veces superior al de las parafinas. Entre los materiales pertenecientes a este grupo de orgánicos no-parafinas los más interesantes son los ácidos grasos o ácidos palmitoleicos, ya que tienen puntos de fusión en un rango de temperaturas relativamente bajo, cercano al ambiente, un elevado calor latente de fusión y su variación de volumen en el cambio de estado es pequeña, mucho menor que en el caso de las parafinas. Tampoco experimentan el fenómeno de superenfriamiento o subfusión durante la solidificación. Los ácidos grasos más comunes están divididos en 6 grupos: Caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico y esteárico. Sus puntos de fusión están entre 16 y 65°C, con un calor de fusión entre 155 y 180 kJ/kg, ver ref.[7] y Tabla 2.2.

2.1.2 Parafinas.

Las parafinas, objeto principal de la presente Tesis Doctoral, son los PCM más utilizados en la práctica. Desde un punto de vista químico, las llamadas ceras de parafina, o simplemente parafinas, son mezclas de hidrocarburos, en particular n-alcenos lineales con fórmula química C_nH_{2n+2} y con número de carbonos $12 < n < 40$. Con frecuencia, y también en esta memoria, se llaman parafinas a las componentes puras de estas mezclas, es decir, a los propios alcanos lineales con entre 12 y 40 carbonos. Las parafinas pertenecen al grupo de materiales orgánicos y son productos inodoros, insípidos y no tóxicos, poseyendo algunas características interesantes para su uso como PCM para TES en los sistemas de energía solar y otras aplicaciones [12-14].

Los n-alcenos lineales o parafinas tienen una amplia gama de calores latentes, puntos de fusión, densidades y calores específicos [12]. Las temperaturas de fusión son relativamente bajas, de -5°C hasta 66°C. La densidad en estado líquido oscila de 750 a 850 kg/m³, y en estado sólido de 800 a 900 kg/m³. Ello supone que los cambios de volumen en la transición de fase no superan, normalmente, un 10%. La Tabla 2.3 presenta las parafinas químicamente puras más habituales, junto con sus entalpías, temperaturas de fusión y densidades del líquido y del sólido, cuando están disponibles. La Tabla 2.3, que está adaptada de la bibliografía [7], recoge únicamente propiedades estáticas o de equilibrio, que son más sencillas de medir experimentalmente y sobre las que existe muchísima información en la bibliografía. Como se indicó en el Capítulo 1, las propiedades de transporte, objeto principal de esta Tesis Doctoral, son más difíciles de medir en general.

Tabla 2.3. Algunos alcanos lineales disponibles comercialmente junto a algunas de sus propiedades termofísicas de equilibrio (estáticas) más relevantes, adaptada de la ref.[7].

Material	Temperatura fusión (°C)	Entalpía de fusión (kJ/kg)	Densidad (kg/m ³)
n-Tetradecano (nC ₁₄)	6	230	-
C ₁₄ H ₃₀			760 (l)
n-Pentadecano (nC ₁₅)	10	212	770 (l)
C ₁₅ H ₃₂			-
n-Hexadecano (nC ₁₆)	18	210	760 (l)
C ₁₆ H ₃₄			-
n-Heptadecano (nC ₁₇)	19	240	776 (l)
C ₁₇ H ₃₆			814 (s)
n-Octadecano (nC ₁₈)	28	200	774 (l)
C ₁₈ H ₃₈			779(s)
n-eicosano (nC ₂₀)	38	283	779 (l)
C ₂₀ H ₄₂			785 (s)
n-Triacontano (nC ₃₀)	66	252	806(s)
C ₃₀ H ₆₂			775 (l)
n-Tetracontano (nC ₄₀)	82	272	817 (s)
C ₄₀ H ₈₂			-
n-Pentacontano (nC ₅₀)	95	276	779 (l)
C ₅₀ H ₁₀₂			825(s)
Polietileno C _n H _{2n+2}	110-135	≈ 200	870-940 (s)
<i>n</i> hasta 100000			-

Entre los datos de la Tabla 2.3 llama la atención las diferencias entre los n-alcanos de número *n* de carbonos par y los n-alcanos de número impar, que son debidas en general a los efectos estéricos causados por la disposición de los átomos en la molécula. Como puede observarse en la Tabla 2.3, los n-alcanos de número par exhiben, en general, una entalpía de fusión más alta que los n-alcanos impares, por lo que los calores latentes de dos n-alcanos consecutivos no siempre aumentan con el número de átomos de carbono en la cadena. Sin embargo, la temperatura de fusión y la densidad sí muestran un aumento continuo con el número de átomos de carbono [12]. Volveremos más adelante al tema de las diferencias entre alcanos con número par y número impar de carbonos, ver Sección 2.2.

Las parafinas, cuando están en estado líquido, tienen una baja viscosidad. Además, son líquidos no polares, lo que significa que no se mezclan con líquidos polares como por ejemplo el agua o el alcohol. Como en la mayoría de los compuestos orgánicos, la conductividad eléctrica de las parafinas es baja, lo que hace que tengan excelentes propiedades como aislante eléctrico. Son inflamables, pero su punto de ignición se encuentra por encima de los 250°C.

Los alcanos lineales o parafinas presentan, en general, valores pequeños de la conductividad térmica, lo que representa una característica poco deseable para su uso como PCM, porque puede disminuir la velocidad de la carga y descarga de energía durante los ciclos de fusión y solidificación. En general, para los PCM, cuanto mayor es λ , más eficiente es la tasa de transferencia de calor. Diferentes estrategias se han adoptado con el fin de compensar los bajos valores de λ en el uso de parafinas en PCM, como el uso de configuraciones de aletas, el empleo de recipientes e intercambiadores de calor adecuados y con diseños mejorados que aseguran una extracción eficiente, la encapsulación del PCM en diferentes geometrías, la formación de *composites* (compuestos) por dispersión de partículas de alta conductividad con diferentes tamaños y formas, la incorporación de estructuras de matriz metálica en el PCM, etc. [4, 11, 13, 15-18].

2.1.3 Campos de aplicación de los PCM

En cierto sentido, puede decirse que la humanidad lleva utilizando los PCM desde tiempo inmemorial como, por ejemplo, en el transporte de mercancías perecederas (pescado) mezcladas con hielo. Por supuesto, con el enorme desarrollo científico y tecnológico de los últimos siglos, el uso de PCM en aplicaciones tradicionales se ha ido haciendo más racional, basándose progresivamente más y más en principios científicos, y apoyándose en medidas experimentales. Por otro lado, también ha ido aumentando el número de usos de los PCM, en algunos casos como respuesta a retos que el propio avance tecnológico ha generado. A este respecto, en los últimos años, el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía térmica utilizando PCM ha adquirido una importancia considerable en aplicaciones tales como: los sistemas de energía solar (es decir, de calefacción / refrigeración, invernadero, cocina solar, sistemas de recuperación de calor residual, etc.), el aprovechamiento del calor residual de procesos industriales, o los edificios de alta eficiencia energética[9, 19]. A título de ejemplo y para ser más específicos, como las fuentes renovables de energía son intermitentes e impredecibles, para que su utilización sea ininterrumpida es necesario desarrollar sistemas de almacenamiento eficientes. La energía solar debería poder ser almacenada de manera efectiva durante el día para su uso posterior, cuando sea necesario, durante la noche. Una de las opciones tecnológicas disponibles con ese fin es la acumulación de energía en forma térmica mediante el uso de PCM, que pueden llegar a almacenar del 5 al 14 veces más calor por unidad de volumen (es decir, la densidad de almacenamiento) que los materiales basados en almacenamiento sensible, tales como el agua caliente que se usa habitualmente en sistemas domésticos de paneles solares térmicos [17, 20].

En general, las aplicaciones de los PCM se pueden subdividir en dos grupos: las relacionadas con el campo de la protección térmica (regulación y control de temperatura) y las relacionadas con la acumulación de energía térmica. En el primer caso se trata de aprovechar que durante el cambio de fase los PCM intercambian importantes cantidades de energía manteniendo la temperatura constante. En este grupo de aplicaciones, aparte de las tradicionales en el transporte, han surgido otras nuevas como el control de temperatura de equipos eléctricos y electrónicos. También en aplicaciones relacionadas con el confort, como un sistema para mantener la refrigeración en automóviles dotados de sistema start/stop que recientemente ha empezado a instalar BMW en vehículos de alta gama. El segundo grupo de aplicaciones, en acumulación de energía térmica (TES, Thermal Energy Storage), aprovecha que la entalpía de

cambio de fase de cambio de fase que, en general, más importante que el calor sensible, por lo que la capacidad de acumulación de energía es mayor si existe cambio de fase. A modo de resumen se presenta en la Tabla 2.4, adaptada de la ref. [3], un listado de diferentes aplicaciones de los PCM, incluyendo ejemplos tanto del campo de la protección térmica como en del campo de la acumulación de energía térmica.

Tabla 2.4. Aplicaciones de los materiales de cambio de fase, considerando tanto el campo de la protección térmica como el campo de la acumulación de energía

Aplicación
Acumulación térmica de energía solar
Elemento pasivo de acumulación en construcción/arquitectura bioclimática
Enfriamiento: utilización de la tarifa nocturna reducida y reducción de la potencia instalada
Calentamiento de agua caliente sanitaria: utilización de la tarifa nocturna reducida
Seguridad: mantenimiento de la temperatura en habitaciones con ordenadores o aplicaciones eléctricas
Protección térmica de alimentos: transporte, helados, etc.
Industria agroalimentaria, vino, productor lácteos (absorbiendo picos en la demanda), invernaderos
Protección térmica de componentes electrónicos.
Aplicaciones médicas: transporte de sangre, terapias de frío-calor
Máquinas de enfriamiento (eléctricas o por combustión)
Confort térmico en vehículos
Control de picos exotérmicos en reacciones químicas
Sistemas térmicos en industria espacial

Con respecto a la conductividad térmica del PCM en cuestión, existe una diferencia entre estos dos campos de aplicación antes mencionados. En algunos casos del primer grupo de aplicaciones (protección térmica) es apropiado tener valores bajos de conductividad, mientras que en los sistemas de acumulación valores bajos de λ pueden conducirnos a problemas, como la incapacidad de disponer de la energía almacenada de forma suficientemente rápida, por ejemplo, para responder a un pico en la demanda eléctrica.

Un uso más racional y científico de los PCM requiere su integración en el proyecto, y/o en la modelización computacional previa, de las instalaciones industriales y/o energéticas que vayan a utilizarlos. Para esa integración es necesario un conocimiento preciso de sus propiedades termofísicas, que permita la comparación entre distintos materiales y facilite la selección del que consiga mejores prestaciones en la aplicación concreta de que se trate, que obviamente, no será siempre el mismo. Como ya se ha indicado más arriba, en la Tabla 2.2 en general y en la Tabla 2.3 con respecto a las parafinas, las propiedades estáticas o de equilibrio son bien

conocidas porque resultan más fáciles de medir. Por ejemplo, las temperaturas y entalpías de transición de los alcanos lineales están bien documentadas en las bases de datos químicos más populares, tales como el webbook del NIST¹⁵. Sin embargo, por lo que respecta a las propiedades de transporte, la situación no es tan buena. Por ejemplo, existen muy pocas medidas experimentales de la conductividad térmica de las parafinas, la mayor parte de ellas se refieren al estado líquido únicamente, y los pocos datos en estado sólido son ya algo antiguos, obtenidos con aparatos de tecnología desfasada. Es obvia la necesidad de esfuerzos experimentales para remediar esta situación. Precisamente esta ha sido una de las motivaciones principales para iniciar el proyecto de investigación que aquí presentamos en forma de Tesis Doctoral, centrado en la medida experimental de la conductividad térmica de los alcanos lineales entre el pentadecano y el n-eicosano (que son la base de muchos de los PCM más habituales), tanto en el estado sólido como en el estado líquido, usando el mismo aparato y metodología en los dos casos y con equipos experimentales de tecnología puntera.

No somos los únicos involucrados en este esfuerzo. La Agencia Internacional de la Energía¹⁶ (IEA: International Energy Agency) a través de su programa SHC (Solar Heating and Cooling) tiene actualmente en marcha la llamada Task 42¹⁷ que se ocupa del TES. Parte de la *Task 42* es el llamado *Annex 29*, centrado en el desarrollo y caracterización de PCM, en el que participan una docena de laboratorios de todo el mundo, entre ellos el nuestro que ha sido invitado a asistir a alguna de sus reuniones. Uno de los objetivos de *Task 42/Annex 29* es definir estándares de medida, realizar una caracterización exhaustiva de las propiedades y construir una base de datos, donde los investigadores e ingenieros interesados puedan encontrar datos fiables de las propiedades termofísicas de los PCM, para su utilización (con el aval de la IEA) en el proyecto y análisis de sistemas e instalaciones. El modo de proceder es mediante la realización de **round robin test** (comparación de medidas obtenidas en distintos laboratorios, con técnicas diversas, para un mismo material que es circulado entre los participantes) para obtener y recomendar valores *benchmark* de cada una de las propiedades termofísicas de interés. En este momento ya están concluidos los *round robin test* de temperaturas y entalpías de transición, y disponibles online¹⁸. Nuestro laboratorio está participando en el *round robin test* que recientemente se ha decidido iniciar para la conductividad térmica de la parafina comercial Parafol[®],¹⁹. Por otra parte, las medidas de la conductividad térmica que presentamos en esta Tesis Doctoral tienen una íntima conexión y son de gran interés para los objetivos de *Task 42/Annex 29*. Nos consta que están siendo utilizadas como referencia de comparación por muchos de los laboratorios implicados en el *round robin test* de la conductividad térmica.

2.2 Fases sólidas de las parafinas

La importancia práctica de los alcanos lineales no sólo está en su uso como componente básico de muchos PCM. Los alcanos lineales son también un componente importante de muchos petróleos crudos. Debido a sus relativamente altos pesos moleculares y temperaturas de fusión²⁰, son las parafinas una parte sustancial de los precipitados sólidos que se forman en los oleoductos y/o en las muchas conducciones y tuberías que se instalan en refinerías y otras instalaciones industriales relacionadas con el procesamiento de crudos. Por estos motivos, la estructura y propiedades físicas de las fases sólidas de las parafinas han sido objeto de un in-

¹⁵ National Institute of Standards and Technology, del gobierno de los USA, <http://webbook.nist.gov>

¹⁶ <http://www.iea.org>

¹⁷ <http://task42.iea-shc.org/>

¹⁸ <https://thermalmaterials.ise.fraunhofer.de> (acceso sólo por contraseña, de momento)

¹⁹ Comercializada por la empresa química Sasol, su composición química es n-octadecano en un 98%.

²⁰ Sólo superados por los asfaltenos, que son las componentes de los crudos de petróleo de mayor peso molecular

tenso estudio científico, en particular por investigadores asociados a la industria petroquímica. Dada la relevancia de esos estudios estructurales para una mejor comprensión de los resultados experimentales que se presentan en esta memoria, resumiremos brevemente aquí lo que se conoce sobre la estructura de las distintas fases sólidas de las parafinas.

Entre los centenares de artículos científicos publicados sobre las fases sólidas de las parafinas, destacan los estudios de revisión o *reviews*, entre los que se encuentra el de Dirand et al. [21] que contiene 260 referencias y que ha sido citado en más de 100 ocasiones²¹ desde su publicación en 2002. El resumen que aquí presentamos está basado en el trabajo de Dirand et al. [21], del que adoptaremos la nomenclatura y clasificación de las distintas fases.

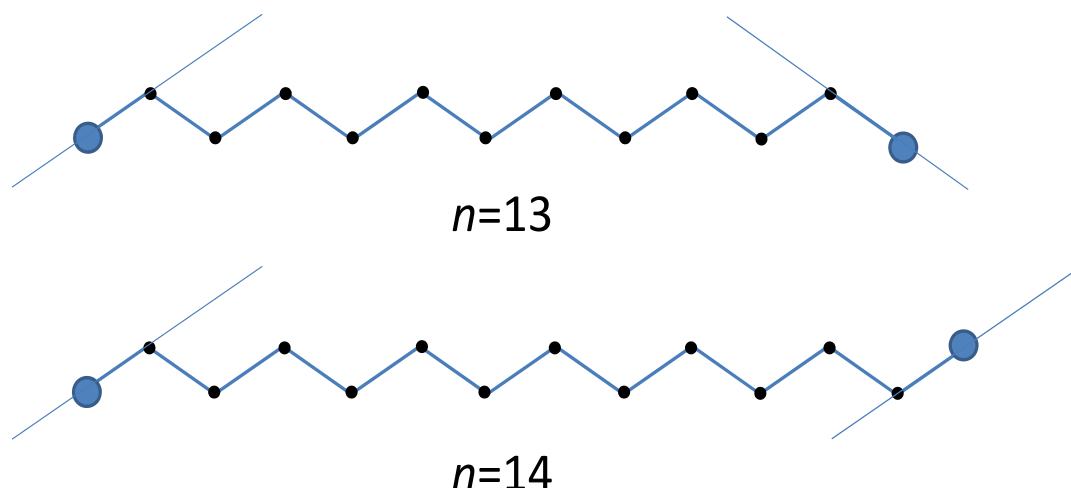


Figura 2.2. Comparación de las cadenas alifáticas de un alcano lineal cuando tienen un número impar de carbonos (arriba) y cuando tienen un número par de carbonos (abajo). Obsérvese como en un caso los enlaces de los grupos CH_3 terminales son paralelos mientras en otro caso no. Este hecho tiene consecuencias estructurales importantes (ver texto).

2.2.1 Alcanos pares e impares. Fases de baja temperatura

A presión atmosférica y baja temperatura (en la práctica, por debajo de 250 K), todos los n -alcanos se presentan en fase sólida. En la rango de número de carbonos que nos interesa ($13 \leq n \leq 26$) los n -alcanos con un número impar de carbonos n presentan una estructura sólida ortorrómbica, en la que los tres ángulos de la celda unidad son rectos. Sin embargo, en ese mismo rango de número de carbonos, los n -alcanos con un número par de carbonos presentan una estructura triclinica, en la que los tres ángulos de la celda unidad no son rectos. Esa diferencia es debida a que los enlaces de los grupos terminales CH_3 son paralelos en el caso de un número par de carbonos y no son paralelos en el caso de número impar de carbonos. Ver la Figura 2.2 para una ilustración.

²¹ Datos del Web of Science, consultados en Enero de 2016

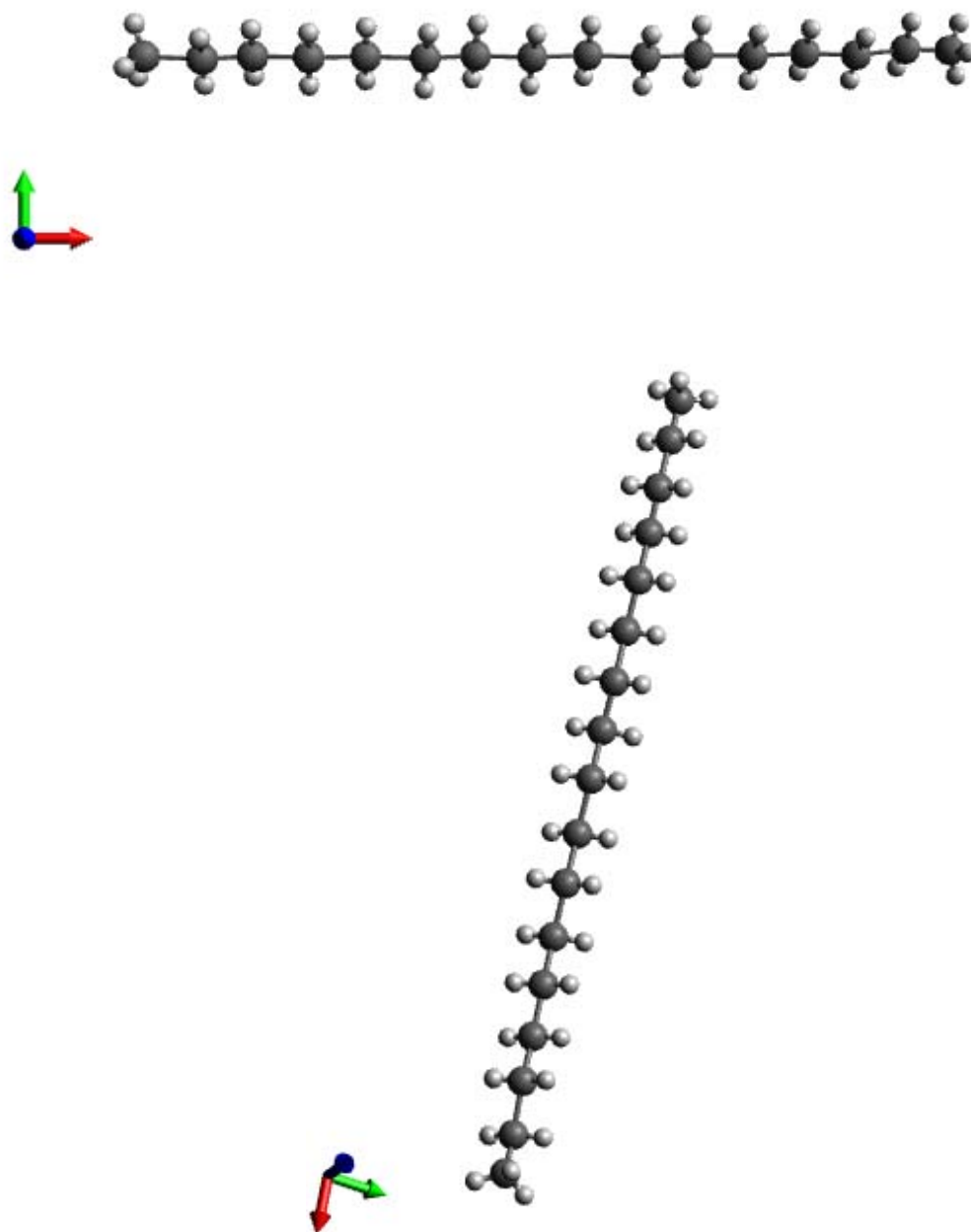


Figura 2.3. Estructura molecular del hexadecano (nC_{16}) (arriba) y del heptadecano (nC_{17}) (abajo) dibujada con el software Avogadro.

En conclusión, la estructura de la fase cristalina de baja temperatura de los n-alcanos se caracteriza por un apilamiento compacto de las cadenas moleculares, los ejes largos moleculares están perpendiculares (ortorrómbica) a los planos de apilamiento en hidrocarburos de número impar e inclinados (triclínica) en hidrocarburos de número par. Este hecho se intenta visualizar en la Figura 2.3 [22]. Referimos al lector interesado a [21] (en particular a las Figuras 1 y 2) para una mejor ilustración gráfica de los apilamientos en estas fases.

Los grupos de simetría espacial que corresponden a cada una de las dos estructuras (ortorrómbica y triclínica) de las fases sólidas de los n-alcanos a baja temperatura fueron descritos por Nyburg y Potworowski [23]. Para los n-alcanos con un número impar de carbonos tomaron [23] como prototipo el nC_{23} , y describieron el grupo de simetría como $Pbcm$. Para los n-

alcanos con un número par de carbonos tomaron [23] como prototipo el octadecano, nC_{18} , y describieron el grupo de simetría como $P\bar{1}$. Como ya se ha indicado, en el artículo de Dirand et al. [21], pueden verse (figuras 1 y 2) las distribuciones espaciales de las moléculas para cada uno de estos dos prototipos, en dichas ilustraciones puede entenderse porqué en un caso los ángulos de la celda unidad son rectos (y la estructura es ortorrómbica) mientras que en otro caso los ángulos no son rectos y la estructura es triclinica.

Para terminar se debe mencionar que, por supuesto, es muy difícil crecer cristales de estas parafinas hasta tamaños macroscópicos (por encima de unos pocos micrómetros) y no se encuentran monocristales de estos materiales. Los n -alcanos lineales en fase sólida a baja temperatura deben considerarse, por consiguiente, policristalinos. En general, la fase estable de baja temperatura de las parafinas es triclinica para hidrocarburos pares $12 \leq n \leq 26$, ortorrómbica para hidrocarburos impares $9 \leq n \leq 35$, y monoclinica para hidrocarburos pares $28 \leq n \leq 36$,

2.2.2 Fases intermedias

La estructura sólida de las parafinas resulta un poco más complicada porque está bien establecido [21] que la transición de fase desde el sólido cristalino de baja temperatura descrito en el apartado anterior hasta el líquido isótropo no es simple. Por ejemplo, en el rango de n que nos interesa, los n -alcanos con un número impar de carbonos presentan una segunda fase sólida intermedia, termodinámicamente estable [21]. Efectivamente, ya en 1932, Müller [24] demostró por dispersión de rayos X la existencia de esta fase intermedia para algunos alcanos (C_n , $18 \leq n \leq 44$). En esa fase intermedia las cadenas moleculares estaban en un estado de rotación más o menos libre alrededor de sus ejes largos y fue llamada, por eso, fase rotator. Müller [22] describió la fase rotator como una estructura en capas en la que se forma cada capa por el empaquetamiento hexagonal de las cadenas alifáticas con sus ejes longitudinales perpendiculares a los planos de estas [22, 24, 25]. En general, los alcanos lineales exhiben fases rotator cuando, por debajo de la temperatura de fusión [25] las moléculas son capaces de realizar movimientos de gran amplitud [26], por consiguiente, son fases desordenadas y transitorias, que pueden ser clave para entender el comportamiento de la cristalización [25].

En conclusión, para los alcanos lineales puros es posible distinguir dos categorías de fases sólidas: (i) las fases ordenadas de bajas temperaturas, también llamadas fases cristalinas, y las fases desordenadas a altas temperaturas, también denotadas como fases rotator o fases de plástico. La correspondiente transición sólido-sólido es del tipo orden-desorden (y la denominaremos en lo sucesivo **transición o-d**) y genera un gran efecto térmico observado en el estado sólido por debajo del punto de fusión [21]. Esta transición sólido-sólido (o-d) se caracteriza por importantes modificaciones en la orientación molecular alrededor del eje c de la celda unidad cristalina. Además, este fenómeno está acompañado por la creación de muchos defectos en las cadenas moleculares que conducen a conformaciones no planares [21].

Dependiendo del número n de carbonos y de si ese número es par o impar, se han descrito hasta cinco fases desordenadas o rotadoras [27], que difieren en sus simetrías, en el plano de empaquetamiento molecular, las secuencias de capas, y la cantidad de inclinación molecular con respecto al espaciado de las capas. Según Dirand et al. [21] la fase intermedia desordenada o rotator aparece para todas las cadenas alifáticas impares a partir de $n=9$. Para estas cadenas impares la fase intermedia desordenada es ortorrómbica hasta nC_{25} (intervalo en el que se encuentran las parafinas medidas experimentalmente en este trabajo) con grupo de simetría espacial $Fmmm$ según Nyburg y Potworowski [23], mientras que la estructura de la fase intermedia es triclinica a partir de nC_{27} . Para las cadenas alifáticas (n -alcanos) con un número par de carbonos, la fase intermedia desordenada aparece a partir de nC_{22} y tiene estructura romboédrica (hexagonal). Por consiguiente, en principio, los n -alcanos pares investi-

gados en este trabajo (hasta el *n-eicosano*) no presentan una fase intermedia desordenada que sea termodinámicamente estable. Sin embargo, como discutiremos más adelante (Sección 4.2) el caso del *n-eicosano* es un tanto 'fronterizo' y presenta indicios de la existencia de fase intermedia, aunque quizá sólo sea metaestable porque se observa en cristalización y no en fusión. Para terminar, mencionaremos que las fases intermedias de transición (o-d), una vez formadas, puede persistir indefinidamente (son termodinámicamente estables) y tienen un papel importante en el proceso de cristalización y en la morfología de los cristales [22].

Como se desprende de lo anteriormente expuesto, el diagrama de fases de los alcanos lineales objeto de este estudio es relativamente complicado. De hecho, la complejidad aumenta para cadenas moleculares más largas, típicamente a partir de nC_{23} , donde a baja temperatura aparece una tercera fase sólida cristalina. No nos entretendremos más en este asunto porque no afecta directamente al propósito de esta Tesis Doctoral. De nuevo, referimos al lector interesado al excelente trabajo de revisión de Dirand et al. [21].

2.3 Nanofluidos y nanocompuestos

Comienza aquí la segunda parte de este Capítulo, un tanto disjunta de la anterior, que dedicamos a nanofluidos y nanocompuestos. El término **nanofluido** es de acuñación reciente, coincidente con el gran interés despertado en el último par de décadas en sus propiedades térmicas (ver Sección 2.4). Los nanofluidos son una mezcla coloidal estable de un fluido base y nanopartículas, es decir, partículas sólidas con tamaño del orden de nm. Para que pueda hablarse de auténticos nanofluidos, las mezclas deben ser homogéneas a escalas espaciales por encima de los μm . En general, la adición de nanopartículas a un fluido tiene la finalidad de modificar (mejorar) propiedades del fluido base, entre ellas, singularmente, la conductividad térmica²². Dependiendo del punto de fusión del fluido base, los nanofluidos pueden ser solidificados, en cuyo caso se suele hablar de *nanocomposites*, que nosotros traduciremos por nanocompuestos, siempre teniendo en cuenta que no son auténticos compuestos químicos, sino mezclas homogéneas de dos sólidos distintos. En la fabricación de nanofluidos o nanocompuestos se utilizan nanocargas de lo más variado, como pueden ser: nanocarbonos (partículas nanométricas de grafito o grafeno), nanoarcillas (partículas nanométricas de arcillas), nanotubos de carbono, y partículas nanométricas de metales u óxidos metálicos. Existe una excelente monografía [28] que cubre de forma bastante exhaustiva aspectos de la ciencia y tecnología de nanofluidos, a la que referimos al lector interesado para más información y detalle.

La idea con la que se fabrican los nanofluidos es que, de alguna forma, combinen las características térmicas de los materiales sólidos, como su elevado índice de transmisión de calor, con las ventajas de materiales fluidos, que pueden hacerse circular por conductos y tuberías. Esta combinación de propiedades supondría un importante avance, especialmente en los sistemas de refrigeración, desde los de grandes centrales nucleares o térmicas hasta los de microchips.

2.3.1 Nanofluidos, tipos de nanoaditivos y líquidos base utilizados

En los nanofluidos, los fluidos base comunes incluyen agua, líquidos orgánicos como son las parafinas, glicoles, refrigerantes, aceites, lubricantes, fluidos biológicos, soluciones de polímeros, mezclas binarias de agua-etilenglicol y otros líquidos comunes. Las nanopartículas han de ser de tamaño nanométrico (1-100 nm), y entre los materiales más comúnmente usados se incluyen metales químicamente estables (oro, cobre), óxidos metálicos (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZnO ,

²² Aunque también hay estudios sobre la viscosidad, así como algunas propiedades de equilibrio

Fe_3O_4 , CuO , MgO), carburos metálicos (SiC), nitruros metálicos (AlN , SiN), el carbono en sus diversas formas (diamante, grafito, nanotubos de carbono, fullerenos). En algunos casos también se usan nanopartículas funcionalizadas, cuyas propiedades superficiales han sido modificadas física o químicamente.

Tabla 2.5. Tabla comparativa de conductividades térmicas de algunos materiales sólidos y líquidos

	Material	λ (W/m·K)
Carbono	Diamante	2300
	Nanotubos de Carbono	1800-6600
	Grafito	110-190
	Fullerenes film	0.4
Materiales metálicos	Plata	429
	Cobre	401
	Aluminio	237
Materiales No-metálicos	Silicona	148
	Sodio a 371 °C	72.3
	Alúmina	40
Otros	Agua	0.613
	Etilenglicol	0.253
	Aceite de motor	0.145
	R134a	0.0811

Como es conocido, el factor más importante que determina la λ de un material es su densidad, aparte de otros también relevantes, como puede ser la presencia de electrones libres. Por esos motivos, los sólidos tienen conductividades térmicas que pueden llegar a ser órdenes de magnitud mayores que los fluidos convencionales de transferencia de calor, tal como se ilustra en la Tabla 2.5. Por consiguiente, es de esperar que si se suspenden de forma estable y homogénea partículas sólidas en los fluidos convencionales de transferencia de calor, el rendimiento de los procesos puede mejorar significativamente [29].

El tamaño de las partículas que se suspenden es clave en la estabilidad de los nanofluidos. Cualquier suspensión de sólidos en un líquido, en presencia del campo gravitatorio, tiende a separarse. Un proceso que se conoce con el término de sedimentación y que, por supuesto, tiene infinidad de utilidades prácticas. Sin embargo, la sedimentación es enemiga de los nanofluidos, porque modifica sus propiedades y la formación de depósitos sólidos puede impedir su uso en la práctica. La sedimentación de partículas está gobernada por la ley de Stokes, que nos da la velocidad (límite, uniforme) v_L de caída de una partícula, por efecto gravitatorio, en el seno de un fluido de viscosidad η . En el caso de una partícula esférica y aislada la ley de Stokes tiene una expresión analítica:

$$v_L = \frac{2}{9} \frac{r^2 g}{\eta} (\rho_p - \rho_0) \quad (1.41)$$

donde g es la aceleración de la gravedad, r es el radio de la partícula, η la viscosidad del fluido y ρ_p , ρ_0 las densidades (máscas) de la partícula y el fluido, respectivamente. Aquí nos interesa llamar la atención sobre el factor r^2 , que indica que cuánto menor es la partícula, cae más lentamente. Simplemente en base a la ley de Stokes (1.41) es de esperar que dispersiones de nanopartículas sean mucho más estables que dispersiones de micropartículas, tarden mucho más tiempo en sedimentar. Por supuesto, hay mecanismos físicos en juego que se oponen a la sedimentación dictada por la ley de Stokes, como el movimiento browniano, cuya importancia es mayor cuanto más pequeña es la partícula²³. En el caso de suspensiones de nanopartículas, la combinación del tamaño pequeño y el movimiento browniano dan lugar a suspensiones altamente estables durante periodos extensos de tiempo, sin observarse sedimentación aparente después de meses sobre la mesa del laboratorio.

2.3.2 Síntesis de nanoaditivos y preparación de fluidos base.

El primer paso necesario para preparar un nanofluido es disponer de nanopartículas. Esto no es tan trivial como parece, y sólo avances relativamente recientes en la producción de materiales ha permitido disponer de *nanopolvos* en los que el tamaño de las partículas es lo suficientemente pequeño y bien controlado, de tal forma que se excluyen con seguridad partículas de un tamaño superior a un límite dado. Por ese motivo (la disponibilidad de nanopartículas), la investigación en nanofluidos es relativamente reciente y sólo se ha abordado en el último par de décadas. En la actualidad, los distribuidores más competitivos de química fina tienen en sus catálogos nanopolvos de distintos tamaños y distinta composición química. El acceso a ellos no es difícil.

Otro aspecto clave en los estudios experimentales con nanofluidos es su preparación. Los nanofluidos no son simplemente mezclas de líquido-sólido. Es necesario tener en consideración algunos requisitos como una suspensión uniforme y estable, una suspensión duradera, que la aglomeración de partículas sea despreciable, que no se produzca ningún cambio químico del fluido, etc. [30]. Por ello, la preparación del nanofluido exige protocolos cuidadosos que a continuación describiremos sucintamente. A *grosso modo*, las técnicas para la preparación de nanofluidos se pueden dividir en dos grupos: el método de un solo paso y el método de dos pasos.

▪ Método de un solo paso.

En la técnica de un solo paso se sintetizan y se dispersan las nanopartículas simultáneamente. Normalmente, esto se consigue a través de algunas reacciones químicas de precipitación, que se pueden controlar de tal forma que las partículas sólidas que se formen no superen un cierto tamaño. Con este método, los procesos de secado, almacenamiento, transporte, y dispersión de nanopartículas se evitan, se minimiza la aglomeración de nanopartículas, y la estabilidad de los nanolíquidos se incrementa. Los procesos de un solo paso puede preparar nanopartículas uniformemente dispersas, y las partículas puede ser suspendidas de forma estable en el fluido base. Sin embargo, existe una desventaja en este método, es que los reactivos residuales (impurezas) se dejan en los nanofluidos debido a la reacción incompleta o estabilización [31].

²³ Como cualquier fenómeno relacionado con las fluctuaciones termodinámicas

▪ Método de dos pasos.

Es el método más utilizado para la preparación de nanofluidos. En este método primero se producen las nanopartículas por métodos químicos o físicos y después, la nanopartícula se dispersa en un líquido. Posteriormente, las suspensiones se homogenizan por agitación de fuerza magnética y, a continuación, el nanofluido se desaglomera por ultrasonificación intensiva. El método de dos pasos es el método más económico para producir nanofluidos a gran escala [31]. Es el método que hemos utilizado en esta Tesis Doctoral. Las nanopartículas las hemos adquirido a un proveedor de química fina (ver Sección 7.1)

Una vez que se logra la dispersión de las nanopartículas en el fluido base, se espera que los nanofluidos mejoren significativamente la conductividad térmica y tengan una alta estabilidad es decir, que no sedimenten rápidamente [30]. A pesar de esos esfuerzos y de lo indicado en torno a la ecuación (1.41), dependiendo del tipo de partículas y del líquido base (en particular, de su viscosidad) cierta sedimentación es inevitable en la práctica. Esa sedimentación casi inevitable está en ocasiones favorecida por cierta tendencia de las nanopartículas a formar aglomerados, con un tamaño mayor que, de acuerdo con la ley de Stokes (1.41) sedimentan más rápido. Por esta sedimentación residual, muchos investigadores añaden a sus nanofluidos tensioactivos u otros agentes estabilizantes, mitigando en parte el problema. La falta de estabilidad tiene también como consecuencia una cierta falta de reproducibilidad en las medidas realizadas con nanofluidos. No es infrecuente que la misma muestra, medida por distintos grupos experimentales, resulte en valores distintos, en ocasiones con diferencias de hasta un 100%. A pesar de los diversos intentos de *benchmark* o *round robin test* realizados [32] estos problemas no están del todo superados. En cierto sentido, la falta de reproducibilidad es algo inherente a la investigación con nanofluidos, y no queda otro remedio que aprender a convivir con ella²⁴.

2.4 La conductividad térmica de Nanofluidos

La idea de intentar mejorar las propiedades térmicas de un fluido, en particular su conductividad térmica, dispersando partículas sólidas en su seno es tan antigua que puede remontarse hasta Maxwell en 1873 [28]. A pesar de ello, puede decirse sin temor a equivocarse, que el interés científico en esta idea ha conocido una auténtica explosión desde que en 1997 Steve Choi y Jeff Eastman, del *Argonne National Laboratory* (Illinois, USA), publicasen [33, 34] medidas experimentales con mejoras $\Delta\lambda$ en la conductividad térmica del etilenglicol de más de un 40% causadas por la adición de apenas un 0.3% en volumen de nanopulvos metálicos. Se define la mejora (*enhancement*) en la conductividad de un nanofluido como:

$$\Delta\lambda(\%) = \frac{\lambda_{\text{eff}} - \lambda_0}{\lambda_0} \cdot 100 \quad (1.42)$$

donde λ_{eff} es la conductividad térmica efectiva que se mide para el nanofluido y λ_0 la conductividad térmica del fluido base a la misma temperatura. Desde la aparición de ese estudio original [33, 34] se han multiplicado las publicaciones científicas²⁵ sobre la conductividad térmica (y, en menor medida, la viscosidad) de estas dispersiones de partículas de tamaño nanométrico en líquidos. Simultáneamente, se ha ido imponiendo el nombre nanofluido para referirse a estas suspensiones. Para ilustrar la importancia de los nanofluidos en la literatura reciente mostramos en la Figura 2.4 el número de artículos por año registrados en el *Web of Science*®

²⁴ En cualquier caso, la falta de reproducibilidad experimental es mucho mayor en biología, bioquímica u otras muchas disciplinas científicas.

²⁵ Experimentales, teóricos y computacionales.

con 'TOPIC=nanofluids'. La Figura 2.4 se obtuvo en enero de 2016, por lo que los datos para 2015 probablemente no sean completos (tampoco para 2016, claro). Se observa un crecimiento anual sostenido que es casi exponencial y muy superior a la media en el campo de la Física Aplicada. También es interesante señalar que el artículo original en *Journal of Applied Physics* [34] acumula 1499 citas (WOS, Enero de 2016) desde su publicación. Concluimos que durante la última década se ha visto un creciente interés en la medición y modelización de las propiedades de transporte de nanofluidos. Este interés no sólo se demuestra en número de publicaciones, sino también en la organización de sesiones monográficas dedicadas a Nanofluidos en muchos de los más prestigiosos Congresos científicos. Por supuesto, entre otros, en los *International Symposium on Thermophysical Properties* que organiza el NIST (*National Institute of Standards and Technology*,²⁶ USA) en su sede de Boulder²⁷ (Colorado).

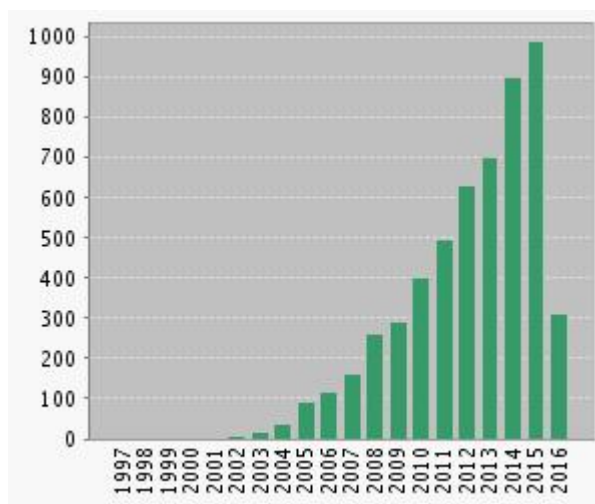


Figura 2.4. Número de publicaciones por año registradas en el *Web of Science*® con 'TOPIC=nanofluids'. El gráfico se obtuvo en enero de 2016, por lo que los datos para 2015 probablemente no sean completos (tampoco para 2016, claro).

Por supuesto, este no es lugar para hacer una revisión o resumen histórico exhaustivo de la euforia de nanofluidos que ha sufrido la comunidad de Física Aplicada en las últimas dos décadas. Otros autores han publicado excelentes trabajos de revisión [35, 36], e incluso, como ya se ha mencionado, una monografía²⁸ [37], que el lector interesado o curioso puede consultar. Simplemente mencionaremos que, como nuestro laboratorio de Física Aplicada tenía experiencia previa en medidas de precisión de la conductividad térmica de líquidos [38], nos unimos de forma natural a este movimiento. Desde aproximadamente 2006 se trabaja en la medida de la conductividad térmica de nanofluidos en nuestro laboratorio [14, 39]. La Tesis Doctoral que ahora presentamos en, en cierto sentido, como una culminación de este esfuerzo.

En lo que sigue, vamos a intentar hacer un resumen muy esquemático de los numerosos estudios se han centrado en la medición de la conductividad térmica (efectiva) de los nanofluidos

²⁶ Antiguo National Bureau of Standards

²⁷ Estos congresos han incluido sesiones especiales en nanofluidos en 2009 y 2015. Nuestro laboratorio ha tenido la oportunidad de participar en ellas y presentar algunos de los datos medidos para esta tesis doctoral.

²⁸ De la que es co-autor uno de los iniciadores de este campo de investigación: Steve Choi

[30]. Como ya se ha indicado, nuestro objetivo aquí no es ni ser exhaustivos ni completamente imparciales, de hecho dejaremos fuera de este resumen artículos teóricos y/o computacionales (veremos artículos teóricos en la siguiente Sección 2.4.1). Hemos adoptado el esquema ir presentando la literatura experimental al hilo de los múltiples factores cuya influencia en la mejora (1.42) de la conductividad térmica se ha investigado. Incluyen: la fracción de volumen de las nanopartículas dispersas, la temperatura de medición, la conductividad térmica del fluido de base, el tamaño de las nanopartículas dispersadas, el valor del pH y los surfactantes añadidos para estabilizar los nanofluidos [40]. Un resumen semejante, más completo, puede verse en el libro de Das et al. [28].

Como veremos en los subapartados que siguen, los resultados experimentales con nanofluidos son con frecuencia contradictorios. Diversos grupos trabajando con el mismo material en distintos laboratorios obtienen resultados muy diferentes y, en ocasiones, opuestos. Como ya se indicó, esto no debe considerarse una sorpresa, sino algo natural en la ciencia y tecnología de nanofluidos, asociado a la falta de estabilidad que estas suspensiones manifiestan en la práctica.

Tabla 2.6. Algunas referencias de la literatura que estudian la dependencia de la conductividad térmica efectiva de un nanofluido en la concentración de nanopartículas. En cada caso se indica el tamaño de partícula y su concentración en fracción de volumen.

Nanopartícula	Fluido Base	Tamaño partícula (nm)	Concentración partícula (% vol)	Referencia
Al ₂ O ₃	H ₂ O	60.4	1.80–5.00	[41]
		38.4	1.00–4.00	[42]
		38.4	1.00–4.30	[43]
		28	3.00–5.50	[44]
		36	2.00–10.00	[45]
	EG	15, 26	1.80–5.00	[41]
		28	5.00–8.00	[44]
		8 y 43	1.5–8.6	[46]
CuO	H ₂ O	28.6	1.00–4.00	[42]
		23.6	1.00–3.41	[43]
		23	4.50–9.70	[44]
		29	2.00–6.00	[45]
	EG	23.6	1.00–4.00	[43]
		23	6.20–14.80	[44]

▪ Efecto de la concentración de las nanopartículas

La mejora en la conductividad térmica, ecuación (1.42), se encuentra fuertemente ligada con la concentración de nanopartículas, es el factor más importante que determina $\Delta\lambda$ y el más investigado. A título de resumen presentamos en la Tabla 2.6 algunas referencias de la literatura que estudian la variación de la conductividad térmica efectiva con la concentración de nanopartículas. En cada caso se indica el fluido base, la naturaleza de las nanopartículas utilizadas, así como su tamaño y el rango de concentraciones estudiado. Casi todos los autores reportan la concentración de nanopartículas en término de la fracción de volumen ϕ ocupada por éstas (ver también Sección 2.4.1).

Todas las referencias citadas en la Tabla 2.6 [30, 41-45] concluyen de forma consistente y sistemática, con diferentes fluidos bases (agua, EG y mezcla de EG, agua/EG), que la conductividad térmica efectiva del nanofluido **aumenta** con la concentración en volumen de nanopartículas sólidas. Este hecho es relevante porque, como veremos, es una de las pocas conclusiones consistentes en la ciencia y tecnología de nanofluidos.

▪ Efecto del pH.

Las nanopartículas tienen una tendencia a formar aglomerados, debido a las interacciones de van der Waals, lo que en general provoca una disminución de la conductividad térmica efectiva. La variación del pH en el fluido base afecta a las fuerzas dispersivas y, por consiguiente, a la aglomeración de las nanopartículas [47].

A pesar de ello, existen pocos estudios sobre el efecto del pH en la conductividad térmica de los nanofluidos. Xie et al. [39] estudiaron nanofluidos de Al_2O_3 -agua y mostraron que en algunos casos, los valores de pH de las suspensiones tienen efectos directos en la mejora de la conductividad térmica [40]. Lee et al. [48] y Karthik et al. [49] estudiaron nanofluidos de CuO -agua y los resultados mostraron que la conductividad térmica aumenta a medida que el pH aumenta, y alcanza el máximo cerca de punto isoeléctrico $\text{pH}=9.2$ para luego disminuir a medida que el pH aumenta de 10 a 14. Yoo et al. [47] investigaron una suspensión de nanopartículas de Al_2O_3 en Etilenglicol (EG) a varios pHs 7.0, 9.65 y 10.94, mostrando que la conductividad térmica de los nanofluidos depende del pH y obteniendo una máxima mejora en la conductividad para $\text{pH} = 10.94$.

▪ Adición de surfactantes

Los surfactantes son moléculas que consisten de una cola hidrofóbica, por lo general una cadena larga de hidrocarburos, y una cabeza hidrofílica. Los surfactantes se utilizan para aumentar el contacto entre dos materiales [31]. El papel que juegan los surfactantes en nanofluidos es, esencialmente, el de modificadores de la superficie, con el fin de evitar la aglomeración de las nanopartículas, y que de esa manera sedimenten rápido, ver ecuación (1.41). La adición de surfactantes es un método fácil y económico para estabilizar los nanofluidos y en muchos casos, dependiendo de la combinación nanopartícula - líquido base, su uso es mandatorio e inevitable.

Las propiedades termofísicas de los nanofluidos pueden verse afectadas por la adición de surfactantes. Dependiendo del tipo de surfactante y su concentración, el impacto de los surfactantes es diverso y algo contradictorio, en línea con la falta de reproducibilidad típica de las medidas con nanofluidos. Algunos investigadores han reportado un incremento en la mejora al añadir surfactantes. Chen et al. [50] utilizaron hidróxido de potasio (KOH) para modificar la superficie de los nanotubos de carbono multicapa (MWCNTs) y realizaron ensayos, por sepa-

rado, en agua y etilenglicol como fluido base. Encontraron que a bajas concentraciones de KOH (0.01% vol) $\Delta\lambda$ puede llegar al 17.5% y no depende de la temperatura. Una investigación similar ha sido realizada por Wusiman et al. [51], que utilizaron MWCNTs en agua y dos surfactantes distintos: SDBS (alquil bencenos sulfonato de sodio) y SDS (Sodio dodecil sulfato). Los resultados experimentales [51] mostraron que la mejora $\Delta\lambda$ no presentó un cambio significativo con respecto a utilizar agua sola (sin surfactante), ni dependió del tipo de surfactante empleado. Además para los nanofluidos preparados con estos dos surfactantes, la conductividad térmica efectiva disminuyó al aumentar la concentración de surfactantes, en ambos casos.

▪ Efecto de la temperatura

Con respecto a la temperatura hay que distinguir entre la dependencia de la propia la conductividad térmica λ_{eff} en la temperatura T , y la dependencia de la mejora $\Delta\lambda$, ecuación (1.42). En general, se espera que la conductividad térmica efectiva de un nanofluido dependa de la temperatura. La cuestión está en si esa dependencia está determinada por la variación con T de la λ_0 del fluido base, o hay algún efecto adicional. Es decir, la clave está en saber si el cociente $\lambda_{\text{eff}} / \lambda_0$ (o la mejora $\Delta\lambda$) depende de la temperatura, o no [31].

Al respecto, lamentablemente y como en otros muchos casos, existen resultados contradictorios. Das et al. [42] realizaron un estudio completo del comportamiento de nanopartículas de Al_2O_3 y CuO en agua y EG, y observaron un aumento en $\Delta\lambda$ de entre 2 y 4 al incrementar la temperatura en el rango de 21 °C a 51 °C estudiado por ellos. Sin embargo, otros autores [39, 50] afirman que la dependencia $\Delta\lambda(T)$, si existe, es muy leve, inferior a la precisión con la que se pueden hacer las medidas. Volveremos sobre este asunto en el Capítulo 7, al presentar nuestros resultados experimentales.

▪ Efecto del líquido base

No existen muchas publicaciones sobre el efecto del líquido base en la mejora $\Delta\lambda$, es decir, comparar nanofluidos en los que las mismas partículas son dispersadas en dos líquidos base distintos. Por lo tanto, el comportamiento del líquido base en los nanofluidos todavía no es todavía bien entendido. Xie et al. [41] utilizaron nanopartículas de Al_2O_3 en varios fluidos base agua, glicerol (Gli), etilenglicol (GE) y aceite de bomba (BA) y encontraron que los fluidos de baja transferencia de calor la mejora en su la conductividad térmica era mayor ($\text{BA} > \text{EG} > \text{Gli} > \text{H}_2\text{O}$). En nuestro laboratorio, Vázquez-Peñas et al. [39] dispersaron partículas de CuO y SiO_2 en agua y EG. Se encontró que para las partículas de CuO la mejora $\Delta\lambda$ era mayor en EG que en agua, en consonancia con Xie et al. [41]. Sin embargo, para las partículas de SiO_2 la mejora era prácticamente la misma en los dos líquidos base ensayados. Cabaleiro et al. [52] dispersaron partículas de TiO_2 en dos líquidos base etilenglicol (GE) y propilenglicol (PG) y encontraron que las partículas disueltas en ambos líquidos presentan una mejora $\Delta\lambda$ en ambos líquidos.

▪ Efecto del tamaño de las nanopartículas.

Por lo que respecta a este factor, ha habido numerosos estudios. Podemos destacar a Yu et al. [53], que realizaron un examen detallado sobre el efecto del tamaño de partículas esféricas de Al_2O_3 (28 nm, 38nm y 60 nm) en la mejora $\Delta\lambda$ de la conductividad térmica y determinaron que los datos no son concluyentes debido a que las conductividades térmicas en función de la concentración en volumen eran similares para las nanopartículas de tamaño 28nm y 60 nm, mientras que para el tamaño de 38 nm presentaban una la conductividad térmica menor.

2.4.1 Modelos teóricos para la conductividad térmica de los nanofluidos

Actualmente, existe un gran número de modelos teóricos para predecir la conductividad térmica efectiva λ_{eff} de un nanofluido a partir de la conductividad térmica de las partículas λ_p y de la conductividad térmica de la matriz λ_0 en la que están dispersadas, ya sea sólida o líquida. Los modelos pueden dividirse, en general, en dos grupos. Los modelos clásicos, más elementales, que valen para cualquier medio heterogéneo (independientemente del tamaño de las partículas o inclusiones) y que sólo incluyen como parámetros las dos conductividades térmicas y la fracción de volumen ϕ ocupada por las partículas. Otros modelos incluyen parámetros adicionales, más propios de los nanofluidos, como el área superficial, la forma de las nanopartículas, y efectos dinámicos como la formación de 'puentes térmicos' (percolación) o el movimiento browniano. Como veremos a lo largo de esta Tesis, ninguno de los modelos teóricos actualmente disponibles es completamente satisfactorio para el caso de los nanofluidos. Una excelente revisión sobre los distintos modelos teóricos, particularizada para el caso de los nanofluidos, así como sobre el mérito relativo de cada modelo, es la contenida en el libro de Das et al. [37]. También resultan muy útiles algunos artículos de revisión [30, 35, 36].

▪ Modelo de flujo en serie

El modelo más sencillo para la conductividad térmica efectiva de un medio heterogéneo es el del flujo en serie. Para el caso de un nanofluido consiste en suponer que el flujo de calor, en configuración plano-paralela, ocurre en serie a través de dos capas (*layers*), una ocupada por las partículas y la otra por el fluido base, el espesor que ocupan las partículas será L_p y el que ocupa la matriz L_0 , de tal forma que la distancia total entre los dos planos paralelos será $L = L_p + L_0$. Si esos planos paralelos se mantienen a distintas temperaturas T_1 y T_2 , tendremos que el flujo de calor J a través de este emparedado (partículas-matriz) será:

$$J = \lambda_p \frac{T_1 - T_i}{L_p} = \lambda_0 \frac{T_i - T_2}{L_0} = \lambda_{\text{eff}} \frac{T_1 - T_2}{L}, \quad (1.43)$$

donde T_i es la temperatura en la supuesta interfase entre partículas y matriz. Operando con la ecuación (1.43), por ejemplo eliminando T_i entre las dos primeras igualdades y, posteriormente, sustituyendo $\Delta T = T_1 - T_2$ de la tercera, se obtiene:

$$\left(\frac{L_0}{\lambda_0} + \frac{L_p}{\lambda_p} - \frac{L}{\lambda_{\text{eff}}} \right) J = 0, \quad (1.44)$$

De donde se obtiene, inmediatamente, una expresión para la conductividad térmica efectiva:

$$\frac{1}{\lambda_{\text{eff}}} = \frac{\phi}{\lambda_p} + \frac{1-\phi}{\lambda_0} \quad (1.45)$$

Donde se ha usado que la fracción de volumen ocupada por las partículas será $\phi = L_p / L$. Para su uso más adelante, resulta conveniente reescribir la ecuación (1.45) como:

$$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_0} = \frac{\lambda_p}{\lambda_p - (\lambda_p - \lambda_0)\phi}, \quad (1.46)$$

que, para valores pequeños de la fracción de volumen de las partículas, $\phi \ll 1$ puede desarrollarse en serie de potencias, resultando en:

$$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_0} = 1 + \frac{\lambda_p}{(\lambda_p - \lambda_0)} \phi + \dots \quad (1.47)$$

La ecuación (1.47), en el límite de la conductividad térmica intrínseca de la partícula muy grande $\lambda_p / \lambda_0 \rightarrow \infty$ puede simplificarse a:

$$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_0} \xrightarrow{\lambda_p / \lambda_0 \rightarrow \infty} 1 + \phi + \dots \quad (1.48)$$

Es obvio que el modelo de conducción en serie (1.45)-(1.48) es el más elemental posible y no tiene en cuenta la individualidad de las partículas. Un mérito de este modelo tan sencillo es la justificación de la existencia de una la conductividad térmica efectiva.

▪ El modelo de Maxwell

El siguiente paso en complejidad en cuanto a la predicción de una la conductividad térmica efectiva es el llamado modelo de Maxwell [37], originalmente concebido para la constante dieléctrica de una suspensión de partículas y presentado en su famoso libro *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Dicho modelo puede adaptarse de forma inmediata a la conducción térmica, por el paralelismo de las ecuaciones matemáticas que describen ambos fenómenos. La idea parte de resolver la ecuación del calor en estado estacionario, ecuación (1.11):

$$\nabla^2 T = 0 \quad (1.49)$$

cuando una esfera de conductividad λ_p , radio R y centrada en el punto $\vec{r}_0 = \{x_0, y_0, z_0\}$, está rodeada de un medio (infinito) de la conductividad térmica distinta, λ_0 . Para solucionar este problema, partimos de la función de prueba:

$$T(x, y, z) = T_{\text{eq}} + (x - x_0) \left\{ A + \frac{B}{[(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2]^{3/2}} \right\} \quad (1.50)$$

que es solución de la ecuación de Laplace (1.49) para valores arbitrarios de las constantes A y B , como puede comprobarse por simple sustitución. Nótese que en el infinito, es decir, para puntos alejados de \vec{r}_0 , el gradiente de temperaturas es uniforme en la dirección del eje x . Soluciones del tipo (1.50) para la ecuación de Laplace son habituales física clásica y aparecen también, por ejemplo, en las deducciones de la fórmula de Stokes para fluidos, o en la fórmula de Clausius - Mossotti para el índice de refracción. El problema particular que aquí nos ocupa de la conductividad térmica efectiva de una esfera, naturalmente, se divide en dos regiones, una interior a la esfera cuya temperatura será $T_i(x, y, z)$ y otra exterior a la esfera, de temperatura $T(x, y, z)$. Para ambas temperaturas buscaremos soluciones del tipo (1.50), con constantes distintas: $\{A_i, B_i\}$ y $\{A, B\}$, respectivamente. Para determinar esas constantes hay que usar condiciones de contorno adecuadas, que serán continuidad de temperatura y continuidad del flujo de calor sobre la superficie de la esfera [37, 54], es decir:

$$T_i(\vec{r}) = T(\vec{r}), \quad \lambda_p \vec{n} \cdot \vec{\nabla} T_i(\vec{r}) = \lambda_0 \vec{n} \cdot \vec{\nabla} T(\vec{r}), \quad \text{para: } |\vec{r} - \vec{r}_0| = R. \quad (1.51)$$

donde \vec{n} es un vector normal a la superficie de la esfera. Sustituyendo en (1.51) expresiones del tipo (1.50) para las temperaturas interiores y exteriores, con un poco de álgebra, se puede ver que las condiciones de contorno se verificarán exactamente si:

$$\begin{aligned} A_i + \frac{B_i}{R^3} &= A + \frac{B}{R^3}, \\ \lambda_p \left(A_i - 2 \frac{B_i}{R^3} \right) &= \lambda_0 \left(A - 2 \frac{B}{R^3} \right). \end{aligned} \quad (1.52)$$

Como hay cuatro constantes de integración y, para verificar las condiciones de contorno sólo dos relaciones algebraicas en (1.52), tenemos bastante libertad en la elección de las constantes. Normalmente [54] se toma la constante $B_i = 0$, es decir, se supone que en el interior de la partícula esférica el gradiente de temperatura es únicamente en la dirección de eje x , al igual que en el infinito. Entonces, resolviendo (1.52) se obtienen las constantes A_i y B a partir de A . Tras este proceso de verificación de condiciones de contorno, la temperatura en el exterior de la partícula se puede escribir cómo:

$$T(\vec{r}) = T_e + A(x - x_0) \left[1 - \frac{2(\lambda_p - \lambda_0)R^3}{(\lambda_p + 2\lambda_0)|\vec{r} - \vec{r}_0|^3} \right]. \quad (1.53)$$

Observamos que, tanto si $\lambda_p = \lambda_0$ como si $R = 0$, o sea, si la partícula esférica no está presente, obtenemos un perfil lineal de temperaturas con gradiente de temperatura uniforme en la dirección del eje x . Para interpretar físicamente el resultado de forma más clara, reescribiremos la ecuación (1.53) como

$$T(\vec{r}) = \bar{T} + Ax - \frac{3A(\lambda_p - \lambda_0)v_p(x - x_0)}{2\pi(\lambda_p + 2\lambda_0)|\vec{r} - \vec{r}_0|^3}, \quad (1.54)$$

donde hemos sustituido el radio de una partícula R por su volumen v_p . Como conclusión, se observa en la ecuación (1.54) que la presencia en \vec{r}_0 de una partícula esférica, con la conductividad térmica λ_p diferente de λ_0 , perturba un campo de temperaturas lineal (solución del problema en medio homogéneo con un flujo de calor constante en la dirección del eje x) con un término que vendrá representado por el tercer sumando en la ecuación (1.54).

Por supuesto, la ecuación (1.54) se refiere a una única partícula y aquí estamos interesados en una suspensión que contendrá un número grande de partículas N ubicadas en posiciones $\vec{r}_{0,k}$. La idea de Maxwell es adoptar, como solución aproximada para esa dispersión, un sumatorio de expresiones del tipo (1.54), es decir:

$$T(\vec{r}) = \bar{T} + Ax - \frac{3A(\lambda_p - \lambda_0)v_p}{2\pi(\lambda_p + 2\lambda_0)} \sum_{k=1}^N \frac{(x - x_{0,k})}{|\vec{r} - \vec{r}_{0,k}|^3}. \quad (1.55)$$

Por linealidad (principio de superposición) la ecuación (1.55) es solución exacta de la ecuación de Laplace (1.49). Sin embargo, sólo verifica las condiciones de contorno (1.51) en la superficie de todas y cada una de las partículas de forma aproximada. Efectivamente, nótese que únicamente se cumplirán las condiciones de contorno en todas las esferas si al examinarlas en la partícula k se puede, en el sumatorio de (1.55), despreciar todos los términos excepto el k -ésimo. Ello es equivalente a que la distancia entre las partículas es grande y, por consiguiente, que la dispersión es diluida.

El siguiente paso es realizar el sumatorio incluido en la ecuación (1.55) y obtener una conductividad efectiva, para lo que son posibles varios caminos, dependiendo de cómo sea la distribución espacial de partículas. Aquí seguiremos las ideas originales de Maxwell y supondremos que la ubicación de todas las partículas es relativamente próxima al origen de coordenadas $\vec{r}=0$, de tal forma que una esfera de radio R_0 (mucho más grande que el radio de las partículas individuales, $R_0 \gg R$) centrada en el origen contiene las N partículas, con una densidad uniforme que, en fracción de volumen será:

$$\phi = \frac{3Nv_p}{4\pi R_0^3}. \quad (1.56)$$

Fuera de esa esfera no hay ninguna partícula. Entonces, y para puntos \vec{r} lejos del origen, $|\vec{r}| \gg R_0$, podemos hacer en (1.55) la aproximación $\vec{r}_{0,k} \approx 0$ para todo k . En ese supuesto el sumatorio en (1.55) es sobre términos iguales, y se obtiene:

$$T(\vec{r}) \approx \bar{T} + Ax - \frac{3A(\lambda_p - \lambda_0)v_p}{2\pi(\lambda_p + 2\lambda_0)} N \frac{x}{r^3}, \quad \text{para: } r \gg R_0. \quad (1.57)$$

A continuación, se supone que la perturbación en un campo lineal de temperatura debida a la presencia de la esfera centrada en el origen y de radio R_0 que contiene la suspensión, se pueden representar mediante una conductividad térmica efectiva λ_{eff} . En ese caso, la solución (1.53) se aplica²⁹ y la temperatura sería:

$$T(\vec{r}) = T_e + Ax \left[1 - \frac{2(\lambda_{\text{eff}} - \lambda_0)R_0^3}{(\lambda_{\text{eff}} + 2\lambda_0)r^3} \right]. \quad (1.58)$$

Comparando las ecuaciones (1.57) y (1.58), se observa que ambas son compatibles. Eso demuestra que la idea de una la conductividad térmica efectiva es correcta para describir el campo de temperaturas cuando un flujo de calor atraviesa una suspensión homogénea, al menos para puntos alejados de la ubicación de la suspensión. La condición de compatibilidad entre (1.57) y (1.58) nos permite determinar λ_{eff} :

$$\frac{3(\lambda_p - \lambda_0)v_p}{2\pi(\lambda_p + 2\lambda_0)} N = \frac{2(\lambda_{\text{eff}} - \lambda_0)R_0^3}{(\lambda_{\text{eff}} + 2\lambda_0)}, \quad (1.59)$$

de donde, despejando λ_{eff} , se obtiene la afamada expresión de Maxwell para la conductividad térmica efectiva de una dispersión homogénea de partículas:

$$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_0} = \frac{(\lambda_p + 2\lambda_0) + 2(\lambda_p - \lambda_0)\phi}{(\lambda_p + 2\lambda_0) - (\lambda_p - \lambda_0)\phi}, \quad (1.60)$$

en la que se usó la expresión (1.56) para la fracción de volumen de partículas. Es interesante observar que, en el límite $\phi \rightarrow 0$ la expresión (1.60) predice $\lambda_{\text{eff}} = \lambda_0$, como es de esperar. Sin embargo, en el límite $\phi \rightarrow 1$ se obtiene $\lambda_{\text{eff}} \neq \lambda_p$. Este último hecho muestra, simplemente, que el modelo de Maxwell sólo vale para dispersiones diluidas $\phi \ll 1$. Teniendo en cuenta este

²⁹ De hecho, será exacta al tratarse de una 'partícula' única, aunque represente de forma efectiva a la suspensión

hecho, en muchas aplicaciones se sustituye la ecuación (1.60) por su primer término en un desarrollo en serie de potencias en ϕ , es decir:

$$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_0} = 1 + 3 \frac{\lambda_p - \lambda_0}{\lambda_p + 2\lambda_0} \phi + \dots \quad (1.61)$$

Finalmente, señalaremos que resulta interesante tomar el límite cuando $\lambda_p / \lambda_0 \rightarrow \infty$ del modelo de Maxwell, que (para concentraciones pequeñas $\phi \ll 1$) representa un límite superior para la conductividad térmica efectiva de una suspensión. De la ecuación (1.61):

$$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_0} \xrightarrow{\lambda_p / \lambda_0 \rightarrow \infty} 1 + 3\phi + \dots, \quad (1.62)$$

en ningún caso, según una teoría de campo medio para partículas esféricas, la conductividad térmica efectiva podría superar el límite (1.62), que es conocido como el **límite de Maxwell**. Por supuesto, resulta interesante comparar el límite de Maxwell con el límite equivalente del modelo, más sencillo, del flujo en serie, ecuación (1.48). Observamos, simplemente, que el hecho de que la fracción de volumen ocupada por el material de más λ se distribuya en pequeñas partículas (en vez de ocupar una capa continua) hace que la conductividad térmica efectiva aumente el triple con la fracción de volumen.

▪ Limitaciones del modelo de Maxwell

El modelo de Maxwell (1.60)-(1.61)-(1.62) es bastante popular y se ha usado con éxito en muchas aplicaciones. Sin embargo contiene, como hemos visto, varias aproximaciones y limitaciones. Desde su publicación original, numerosos autores han intentado generalizar y/o extender el modelo de Maxwell para: mayores concentraciones, partículas no-esféricas y/o a otras geometrías. Ya se indicó que, quizá, la revisión más exhaustiva de todas estas extensiones desde el punto de vista de la física de nanofluidos está contenida en el Capítulo 4 del libro de Das et al. [37]. Por supuesto, aquí no podemos exponerlas todas con el debido detalle y como nuestro interés principal es comparar estas teorías con las medidas experimentales del Capítulo 7, vamos simplemente a presentar en la Tabla 2.7 las expresiones finales que proponen diversos autores para λ_{eff} , acompañados sólo de un breve comentario. Para la información consignada en la Tabla 2.7 hemos adoptado la nomenclatura de algunos de los artículos de revisión más populares [35, 36].

Una de las limitaciones del modelo de Maxwell es la de partículas esféricas. Una extensión bastante obvia consiste en introducir un factor de forma n , y deformar las esferas hasta convertirlas en elipsoides de revolución que, en un límite adecuado, pueden considerarse como cuasi-cilindros. Ese programa lo llevaron adelante Hamilton y Crosser [55], adoptando una definición del factor de forma que para partículas simétricas (esferas) resulta $n=3$, mientras que a medida que aumenta n , las partículas van siendo más elongadas. Como se indica en la Tabla 2.7, las partículas elongadas se pueden interpretar como cilindros para $n=6$. Considerando una dispersión de este tipo de partículas, en el límite diluido, se puede utilizar una aproximación similar a la del modelo de Maxwell para realizar un sumatorio equivalente al de la ecuación (1.55). En ese límite el efecto de la orientación, que no existe en esferas, no resulta importante. Siguiendo ese programa, Hamilton y Crosser [55] obtuvieron, como expresión final, la consignada en la Tabla 2.7. Puede observarse que, como era de esperar, en el límite de esferas, $n=3$, la expresión de Hamilton y Crosser [55] se reduce a la de Maxwell. También es interesante tomar el límite $\lambda_p / \lambda_0 \rightarrow \infty$ de la expresión de Hamilton y Crosser (para concentraciones pequeñas, $\phi \ll 1$) que resulta:

$$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_0} \xrightarrow{\lambda_p/\lambda_0 \rightarrow \infty} 1 + n\phi + \dots, \quad (1.63)$$

que, si se compara con el límite de Maxwell (1.62), indica que partículas elongadas producen, para la misma fracción de volumen, una la conductividad térmica efectiva mayor.

Otra limitación de la teoría de Maxwell es la de concentraciones pequeñas. Es obvio que (1.61) debe considerarse como un primer término en un desarrollo en serie³⁰. Para calcular términos de segundo orden o superior habrá que tener en cuenta la interacción entre partículas. Es decir, constatar que para verificar exactamente las condiciones de contorno en el problema de N -partículas, la solución $T(\vec{r}, t)$ no se puede expresar como suma sobre soluciones de 1-partícula. Alternativamente, hay que superar la aproximación introducida en la ecuación (1.55). Obviamente, la complejidad analítica de este problema es mucho mayor. Ha habido varios intentos en esta línea a lo largo de la historia. En la Tabla 2.7 recogemos tres. El de Jeffrey [56] que, suponiendo una distribución espacial aleatoria de esferas y con gran esfuerzo, obtuvo una expresión³¹ para el término exacto de orden ϕ^2 en el desarrollo de $\lambda_{\text{eff}}(\phi)$. Nótese que el primer término del desarrollo de Jeffrey [56] en la Tabla 2.7 coincide con el de Maxwell, ecuación (1.61). En esta misma línea de trabajo está el desarrollo en serie de Davis [57] que también se consigna en la Tabla 2.7 y que depende de una función indeterminada arbitraria $f(\lambda_p/\lambda_0)$. Por supuesto, se observa que la fórmula de Davis [57] es consistente con la de Maxwell en primer orden (1.61), mientras que, para el término de segundo orden, el desarrollo de Jeffrey daría una expresión para la función indeterminada de Davis. Respecto a estos resultados, independientemente de su valor práctico, es importante señalar que extienden la validez del propio concepto de la conductividad térmica efectiva, más allá del límite diluido que corresponde al modelo de Maxwell.

El tercer trabajo que calcula términos de segundo orden en ϕ recogido en la Tabla 2.7 es más reciente y se debe a Lu-Lin [35, 58]. Representa uno de los intentos más completos de extender los resultados de Davis y Jeffrey a partículas elipsoidales (no-esféricas). Es decir, Lu y Lin [58] calculan los términos de segundo orden en la expansión de $\lambda_{\text{eff}}(\phi)$ en función del factor de forma de la partícula³². El artículo es bastante técnico, y combina **renormalización** de integrales con él, así llamado, **método de colocación** para las condiciones de contorno, lo que hace que el coeficiente de segundo orden sólo pueda obtenerse numéricamente. En el límite de partículas esféricas, como era de esperar, se reduce al modelo de Jeffrey [56]. Lu y Lin [58] suponen una configuración sólida, en la que todas las partículas están orientadas paralelamente, en una dirección fija que no cambia con el tiempo. Por consiguiente, la conductividad térmica es un tensor (ver Sección 1.1) con dos valores principales. Lu y Lin [58] reportan sus resultados en forma de tabla con valores para los coeficientes a y b (ver Tabla 2.7) correspondientes a la conductividad térmica longitudinal y a la perpendicular, para distintos valores del factor de forma y del cociente λ_p/λ_0 . La propia complejidad del modelo de Lu y Lin [58] hace difícil su utilización en la práctica. En este trabajo, en particular en el Capítulo 7, adoptaremos la propuesta de Xue y Xu [35] y lo utilizaremos para la conductividad longitudinal³³, en el límite $\lambda_p/\lambda_0 \rightarrow \infty$, y ya sea para el caso de partículas esféricas (en cuyo caso coincide con Jeffrey) o para partículas cilíndricas (elongadas).

³⁰ Supuesto que la función $\lambda_{\text{eff}}(\phi)$ es analítica.

³¹ También como un desarrollo en serie

³² Supuestas elipsoides de revolución

³³ Suponiendo que si la orientación de las partículas es al azar, la conductividad efectiva coincidirá con el valor longitudinal de los que reportan Lu y Lin. También hay que tener en cuenta que el factor de forma está definido por Lu y Lin de forma un tanto diferente que Hamilton y Crosser.

Tabla 2.7. Algunos modelos teóricos para la conductividad térmica efectiva de nanofluidos [35, 36]. Las expresiones que aparecen en la tabla son las que se utilizarán, más adelante, en el análisis de los datos experimentales.

Modelo	Expresión	Observaciones
Maxwell	$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_0} = 1 + \frac{3 \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_0} - 1 \right) \phi}{\frac{\lambda_p}{\lambda_0} + 2 - \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_0} - 1 \right) \phi}$	Partículas esféricas
Hamilton-Crosser	$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_0} = 1 + \frac{\frac{\lambda_p}{\lambda_0} + (n-1) + (n-1) \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_0} - 1 \right) \phi}{\frac{\lambda_p}{\lambda_0} + (n-1) - \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_0} - 1 \right) \phi}$	Factor de forma: $n=3$ esferas, $n=6$ cilindros
Jeffrey	$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_0} = 1 + 3 \left(\frac{\frac{\lambda_p}{\lambda_0} - 1}{\frac{\lambda_p}{\lambda_0} + 2} \right) \phi + \left(3 \left(\frac{\frac{\lambda_p}{\lambda_0} - 1}{\frac{\lambda_p}{\lambda_0} + 2} \right)^2 + \frac{3}{4} \left(\frac{\frac{\lambda_p}{\lambda_0} - 1}{\frac{\lambda_p}{\lambda_0} + 2} \right)^2 + \frac{9}{16} \left(\frac{\frac{\lambda_p}{\lambda_0} - 1}{\frac{\lambda_p}{\lambda_0} + 2} \right)^3 \left(\frac{\frac{\lambda_p}{\lambda_0} + 2}{2 \frac{\lambda_p}{\lambda_0} + 3} \right) + \dots \right) \phi^2 + O(\phi^3)$	Partículas esféricas
Davis	$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_0} = 1 + \frac{3 \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_0} - 1 \right) \phi}{\frac{\lambda_p}{\lambda_0} + 2 - \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_0} - 1 \right) \phi} \left[1 + f \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_0} \right) \phi + O(\phi^2) \right]$	Partículas esféricas
Lu-Lin	$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_0} = 1 + a\phi + b\phi^2$	Partículas esféricas y no esféricas
Xue	$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_0} = 1 + \frac{1 - \phi + 2\phi \frac{\lambda_p}{\lambda_p - \lambda_0} \ln \left(\frac{\lambda_p + \lambda_0}{2\lambda_0} \right)}{1 - \phi + 2\phi \frac{\lambda_0}{\lambda_p - \lambda_0} \ln \left(\frac{\lambda_p + \lambda_0}{2\lambda_0} \right)}$	Para NTCs. Incluye el flujo axial y la distribución espacial

Para la información consignada en la Tabla 2.7:

λ_{eff} Conductividad efectiva

λ_0 La conductividad térmica del fluido base

λ_p La conductividad térmica de la partícula

ϕ es la fracción de volumen o concentración de las partículas dispersadas

En el caso del modelo de Lu-Lin, tomaremos en la práctica $a=3.0$ y $b=4.5$ para partículas esféricas, y $a=5.76$, $b=10.1$ para partículas elongadas (cilíndricas) [35].

También se ha incluido en la Tabla 2.7 el modelo reciente de Xue [59], que ha sido específicamente desarrollado cuando las 'partículas' dispersadas son nanotubos de carbono (NTCs) con una orientación aleatoria. El modelo de Xue [59] supone nanotubos de longitud muy larga, lo que hace de él en algunos aspectos un modelo efectivo en 2D. Además contiene especificidades propias de los NTC, como la importancia de la conducción axial, que no se incluye en mo-

delos clásicos como el de Maxwell³⁴ y la mayor parte de sus derivados. También Xue [35, 59] discute la importancia de las resistencias de contacto, tipo Kapitza, en los modelos de conducción térmica en medios inhomogéneos, similarmente a los trabajos antes comentados de Nan et al. [60].

Hasta aquí son las que se pueden llamar teorías clásicas de la conductividad térmica efectiva [32]. Tienen como característica común que predicen λ_{eff} en función de sólo tres parámetros: la fracción en volumen ocupada por nanopartículas, el factor de forma, y las conductividades, de las partículas y del fluido base. Son las teorías que se resumen en la Tabla 2.7 y, como resumen, señalaremos que, si $\lambda_p > \lambda_0$, estas teorías clásicas concluyen de forma consistente que la conductividad térmica efectiva de la dispersión aumenta, tanto con la fracción de volumen de las partículas, ϕ , como con el factor de forma n .

No hemos incluido en la Tabla 2.7, y no consideraremos aquí como teorías clásicas, otros desarrollos que añaden resistencias térmicas de contacto, o de Kapitza, como el modelo presentado por Nan et al. [60] que lo hace a Hamilton-Crosser. Las resistencias de contacto suponen una modificación a las condiciones de contorno (1.51), para incluir un salto finito de temperatura en la interfase partícula-fluido. Excepto en las condiciones de contorno, el desarrollo de este tipo de teorías [60] con resistencia Kapitza es semejante a la teoría clásica de Maxwell. Se ha especulado [32] que las resistencias de Kapitza podrían tener un papel relevante en el caso de los nanofluidos. El concepto de resistencia térmica de contacto, aunque es muy popular en diversos contextos [61], no acaba de estar bien definido. Principalmente porque las resistencias de Kapitza son muy difíciles de medir o estimar, y no se conoce bien su valor cuantitativo.

Por otra parte, como era de esperar, aparte de lo resumido en la Tabla 2.7 [35, 36], existen infinidad de propuestas empíricas o semi-empíricas para 'ajustar' la conductividad térmica de los materiales inhomogéneos. No hemos incluido esos modelos puramente fenomenológicos, porque nuestro objetivo es investigar si la mejora en la la conductividad térmica detectada al dispersar nanopulvos en un fluido base es **anómala**, o no. Por consiguiente, debemos comparar medidas experimentales con modelos puramente teóricos, donde los principios físicos están bien comprendidos, y que no dependen de parámetros ajustables.

Para finalizar esta sección señalaremos que todos los modelos de la Tabla 2.7 tienen la característica común de que son **estáticos**, las partículas están quietas y, en el caso de partículas cilíndricas, la orientación es aleatoria para cualquier concentración o temperatura. Ha habido numerosos intentos de incluir efectos dinámicos (el movimiento de las partículas) o efectos de percolación (puentes térmicos) en el cálculo de conductividades térmicas efectivas de medios heterogéneos. Sin embargo, hasta el momento, ninguna de estas propuestas se ha consolidado lo suficiente como para que nos hayamos decidido a tenerla aquí en cuenta. Como ya se ha indicado, uno de los objetivos de esta Tesis Doctoral es, precisamente, investigar desde una perspectiva empírica la necesidad o no de incluir aspectos dinámicos. Para ello hemos diseñado experimentos en los que, variando la temperatura, podemos comparar la mejora $\Delta\lambda$ en la conductividad térmica en estado sólido (cuando el movimiento browniano no está presente) con la mejora en estado líquido (cuando hay movimiento browniano). De esta manera pretendemos contribuir a este interesante problema científico. Nuestras conclusiones al respecto se presentarán en el Capítulo 7.

³⁴ En el modelo de Maxwell la conducción térmica es isótropa, tanto en el medio como en las partículas.

2.4.2 Anomalía en la conductividad térmica de los nanofluidos

No podemos terminar esta sección dedicada a trabajos anteriores sobre la conductividad térmica de nanofluidos sin mencionar la **polémica** de la que han estado rodeados muchos de ellos, incluyendo las publicaciones originales [33, 34]. En este asunto ha tenido, en nuestra opinión, una importancia no pequeña los problemas de estabilidad de los nanofluidos y la falta de reproducibilidad en las medidas experimentales asociada a ellos, como también concluyen Xie et al. [40]. La cuestión científica objeto de debate ha sido doble, por un lado la validez de las medidas experimentales y, por otro, si la mejora en la conductividad térmica detectada en nanofluidos puede ser explicada por modelos clásicos (como los resumidos en la Sección 2.4.1) o es **anómala**.

Por supuesto, los resultados originales [33, 34] están casi un orden de magnitud por encima del límite de Maxwell, ecuación (1.62), lo que llevó a los primeros investigadores en el asunto a hablar de anomalía en la mejora de la conductividad térmica en nanofluidos. Como reacción, aparecieron diversas publicaciones que negaron la existencia de dicha anomalía desde un doble punto de vista: experimental y teórico. Desde un punto de vista experimental, incidiendo en la conocida falta de reproducibilidad de las medidas. Desde un punto de vista teórico, señalando las limitaciones del modelo de Maxwell y observando que incluir efectos como partículas no-esféricas, concentraciones finitas (no nulas) o resistencias tipo Kapitza podrían ser suficientes para explicar la supuesta 'anomalía' (que, por tanto, no sería tal). Es interesante señalar respecto a esta polémica el artículo benchmark (o round robin test) que publicó Journal of Applied Physics en 2009 [32], donde diversos investigadores de todo el mundo³⁵ recibieron las mismas muestras, cada tipo preparado en un único laboratorio con protocolos bien controlados, y midieron su la conductividad térmica por diversos métodos. Los resultados fueron comparados y, a pesar de todas las precauciones, la reproducibilidad no fue mayor de un 10%. En cualquier caso, los valores medios fueron comparados con modelos teóricos (incluyendo factores de forma y resistencias de Kapitza) y la conclusión del benchmark [32] es que la mejora en λ no era anómala y, dentro de los márgenes de error, explicable por las teorías clásicas. Aunque nuestro laboratorio no participó directamente en el benchmark, casi al mismo tiempo se publicó un trabajo [39] que llegaba a las mismas conclusiones.

A pesar de su impacto, el artículo benchmark tiene algunas limitaciones: Las nanopartículas utilizadas (alúmina) no son las más fáciles de estabilizar y, de hecho, requirieron la adición de diversos tipos de surfactantes. Las concentraciones quizá, también fueron muy bajas (inferiores a un 3% en fracción de volumen) y, en realidad, sólo se pudieron explicar satisfactoriamente los resultados introduciendo resistencias interfaciales tipo Kapitza. La cuestión de si tener que introducir resistencias Kapitza debe considerarse una anomalía, o no, es más bien de índole filosófica y diversos autores opinan de distinta forma.

Factores que sí se consideran anómalos (o, alternatively, que explican la anomalía) son el movimiento browniano, del que hemos hablado y sobre el que volveremos más adelante en esta Tesis, y la agregación de nanopartículas que podría formar una especie de puentes de percolación. Con respecto al segundo punto, se ha trabajado desde un punto de vista teórico sobre teorías de interacción y agregación coloidal. Al respecto, se ha establecido que la bien conocida teoría DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) aunque contribuye, no es suficiente para explicar algunas de las anomalías observadas, al no incorporar detalles de las nanopartículas o del fluido base [62].

³⁵ El artículo tiene 72 co-autores!!! representado a 36 laboratorios, y acumula 296 citas desde su publicación (WOS, Enero 2016)

En resumen, en la actualidad no existe un consenso en la literatura científica sobre si se puede hablar o no de anomalía en las mejoras en la conductividad térmica que se miden en nanofluidos. No deja de ser sintomático, al respecto, la existencia de investigaciones de tipo 'estadístico' que examinan la literatura científica existente, y comparan valores medidos por distintos autores y las distintas explicaciones y/o interpretaciones aportadas, casi como en Ciencias Sociales. Quizá uno de los estudios estadísticos más exhaustivos es el de Sergis y Hardaloupas [63] que, por lo que respecta a la conducción térmica, analizan 83 artículos teórico-experimentales. Según los resultados de Sergis y Hardaloupas [63] el valor más probable para la mejora, entre los reportados en esos artículos, está entre $\Delta\lambda = 5\% - 9\%$ (30% de los artículos reportan mejoras máximas en ese intervalo). Más curioso es el resultado en cuanto a la anomalía, o no. Según Sergis y Hardaloupas [63] apenas un 5% de los artículos analizados admiten que no hay ninguna anomalía, más de un 30% achacan la anomalía al movimiento browniano, mientras alrededor de un 25% achacan la anomalía a resistencias tipo Kapitza. Indudablemente, resultan muy curiosos estos datos, extraídos de un simple análisis estadístico.

Este marco de resultados experimentales poco reproducibles y/o explicaciones teóricas debatidas y con poco consenso, es donde se desenvuelve la parte dedicada a nanofluidos en esta Tesis Doctoral. Todos estos aspectos han de ser tenidos en cuenta al interpretar los resultados experimentales que presentaremos en el Capítulo 7.

2.5 Aplicaciones de los nanofluidos

Terminaremos, muy brevemente, haciendo un repaso sobre posibles aplicaciones de los nanofluidos que han sido propuestas en la literatura. De nuevo, referimos al lector interesado a la excelente monografía de Das et al. [28] donde este asunto está cubierto en más detalle.

Existen un gran número de aplicaciones potenciales para los nanofluidos en diferentes campos de la ciencia, biología, medicina y la ingeniería térmica, campos todos que han experimentado un desarrollo muy rápido en las últimas décadas. Los nanofluidos se pueden utilizar para mejorar la transferencia de calor y la eficiencia energética en una variedad de sistemas térmicos [64]. Presentaremos en forma muy resumida algunas de las aplicaciones específicas en las que se podrían usar estos nanofluidos.

▪ Aplicaciones Electrónicas.

El diseño de componentes electrónicos cada vez más compactos hace que la disipación de calor sea más difícil. Para mejorar la eliminación de calor de los equipos electrónicos se busca una geometría óptima de los dispositivos de enfriamiento y/o aumentar la capacidad de transferencia de calor. Por lo tanto, un sistema de refrigeración eficiente es uno de los problemas más importantes en el diseño de los componentes electrónicos. Existen numerosos intentos de eliminar el alto flujo de calor que incluyen refrigeración por aire, refrigeración líquida y refrigeración de dos fases [65, 66].

▪ Refrigeración de motores /gestión térmica de vehículos

Los nanofluidos tienen un gran potencial para mejorar las tasas de enfriamiento en la industria automotriz. Las mezclas de agua y etilenglicol, los líquidos refrigerantes para coches y los aceites de motor son fluidos de transferencia de calor relativamente pobre. La adición de nanopartículas para el refrigerante del motor estándar tiene el potencial de mejorar las tasas de enfriamiento del motor de los vehículos. Tal mejora se puede utilizar para eliminar el calor del motor con un sistema de refrigeración más compacto con radiadores más pequeños y ligeros

y, a su vez, aumenta el rendimiento y mejora la economía del combustible de los choches y camiones [65, 66].

- **Refrigeración industrial.**

En almacenamiento y transporte, son una magnífica alternativa para el costoso transporte de material refrigerado. Los microPCMs se pueden incorporar en los contenedores de muestras biomédicas, productos farmacéuticos, productos perecederos, alimentos, muestras de laboratorio y productos químicos sensibles a la temperatura durante el transporte.

- **Aplicaciones en la industria petrolera.**

Uno de los campos en los que los nanofluidos se están estudiando como alternativa es en la industria del petróleo, tales como la exploración, perforación producción y protección de oleoductos e instalaciones petroleras. La formación de depósitos sólidos en los crudos o petróleo líquido y los combustibles destilados plantea un problema recurrente en la industria de petróleo (extracción, transporte a través de las tuberías, proceso de refinamiento, vertidos, etc.) [67]. Cheraghian et al. [68] desarrollaron una mezcla de agua con partículas de TiO_2 y/o SiO_2 para la recuperación del petróleo ya que mejora de forma significativa la velocidad de perforación. Esta mezcla elimina el daño a la roca reservorio en el pozo, por lo que es posible extraer más petróleo.

Pavía-Sanders et al. [69] estudiaron nanocompuestos magnéticos para la recuperación de contaminantes. Utilizaron nanopartículas ferrosas que repelen el agua mezcladas con el petróleo. Una vez que estas nanopartículas se separan del petróleo pueden ser reutilizadas.

- **Otras posibles aplicaciones [70]**

- Terapia contra el cáncer
- Nanocriocirugía
- Criopreservación
- Nanofluidos como líquidos de frenos de vehículos
- Nanofluidos como filtro ópticos

2.6 Referencias

- [1] Genovese A, Amarasinghe G, Glewis M, Mainwaring D, Shanks RA. Crystallisation, melting, recrystallisation and polymorphism of n-eicosane for application as a phase change material. *Thermochim Acta*. 2006;443:235-44.
- [2] Abhat A. Low temperature latent heat thermal energy storage- Heat storage materials. *Sol Energy*. 1983;30:313-32.
- [3] Zalba B, Marin JM, Cabeza LF, Mehling H. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Appl Therm Eng*. 2003;23:251-83.
- [4] Sharma A, Tyagi VV, Chen CR, Buddhi D. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2009;13:318-45.
- [5] Cabeza LF, Castell A, Barreneche C, de Gracia A, Fernández AI. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011;15:1675-95.
- [6] Zhou D, Zhao CY, Tian Y. Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. *Applied Energy*. 2012;92:593-605.

- [7] Mehling H, Cabeza LF. Heat and Cold Storage with PCM - An up to date introduction into basics and applications. . Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag; 2008.
- [8] Kenisarin M, Mahkamov K. Solar energy storage using phase change materials☆. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2007;11:1913-65.
- [9] Farid MM, Khudhair AM, Razack SAK, Al-Hallaj S. A review on phase change energy storage: materials and applications. *Energy Conversion and Management*. 2004;45:1597-615.
- [10] Regin AF, Solanki SC, Saini JS. Heat transfer characteristics of thermal energy storage system using PCM capsules: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2008;12:2438-58.
- [11] Fan L, Khodadadi JM. Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011;15:24-46.
- [12] Himran S, Suwono A, Mansoori GA. Characterization of Alkanes and Paraffin Waxes for Application as Phase Change Energy Storage Medium. *Energy Sources*. 1994;16:117-28.
- [13] Warzoha RJ, Weigand RM, Fleischer AS. Temperature-dependent thermal properties of a paraffin phase change material embedded with herringbone style graphite nanofibers. *Applied Energy*. 2015;137:716-25.
- [14] Vélez C, Ortiz de Zárate JM, Khayet M. Thermal Conductivity Enhancement in Nanofluids Measured with a Hot-Wire Calorimeter. In: Musa SM, editor. *Nanoscale Flow: Advances, Modeling, and Applications*: CRC Press Taylor & Francis Group; 2014.
- [15] Karaipekli A, Sarı A, Kaygusuz K. Thermal conductivity improvement of stearic acid using expanded graphite and carbon fiber for energy storage applications. *Renewable Energy*. 2007;32:2201-10.
- [16] Marín JM, Zalba B, Cabeza LF, Mehling H. Improvement of a thermal energy storage using plates with paraffin-graphite composite. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2005;48:2561-70.
- [17] Sarı A, Alkan C, Bilgin C. Micro/nano encapsulation of some paraffin eutectic mixtures with poly(methyl methacrylate) shell: Preparation, characterization and latent heat thermal energy storage properties. *Appl Energ*. 2014;136:217-27.
- [18] Oró E, de Gracia A, Castell A, Farid MM, Cabeza LF. Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications. *Applied Energy*. 2012;99:513-33.
- [19] Kaygusuz K. The Viability of Thermal Energy Storage. *Energy Sources*. 1999;21:745-55.
- [20] Hasnain SM. Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques. *Energy Conversion and Management*. 1998;39:1127-38.
- [21] Dirand M, Bouroukba M, Chevallier V, Petitjean D. Normal alkanes, multialkane synthetic model mixtures, and real petroleum waxes: crystallographic structures, thermodynamic properties and crystallization. *J Chem Eng Data*. 2002;47:115-43.
- [22] Montenegro R, Landfester K. Metastable and Stable Morphologies during Crystallization of Alkanes in Miniemulsion Droplets. *Langmuir*. 2003;19:5996-6003.
- [23] Nyburg SC, Potworowski JA. Prediction of unit cells and atomic coordinates for the n-alkanes. *Acta Crystallogr*. 1973;B29:347- 51.
- [24] Müller A. An X-Ray Investigation of Normal Paraffins Near Their Melting Points. *Proceedings of the Royal Society*. London: The Royal Society; 1932. p. 514-30.
- [25] Sirota EB. Transient Phase-Induced Nucleation. *Science*. 1999;283:529-32.
- [26] Guillaume F, Baghdadi AE. Dynamics of alkyl-type chains in crystals. *Phys Scripta*. 1993;T49:691-8.
- [27] Doucet J. X-ray study of the “rotator” phase of the odd-numbered paraffins C17H36, C19H40, and C21H44. *J Chem Phys*. 1981;75:1523-9.
- [28] Das SK CS, Yu W, Pradeep T. *Nanofluids: Science and Technology*. New York: Wiley; 2007.
- [29] Xuan Y, Li Q, Hu W. Aggregation structure and thermal conductivity of nanofluids. *AIChE Journal*. 2003;49:1038-43.

- [30] Wang X-Q, Mujumdar AS. Heat transfer characteristics of nanofluids: a review. *International Journal of Thermal Sciences*. 2007;46:1-19.
- [31] Yu W, Xie H. A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications. *J Nanomater*. 2012;2012:1-17.
- [32] Jacopo Buongiorno DCV, Naveen Prabhat, Thomas McKrell, Jessica Townsend, Rebecca Christianson, Yuriy V. Tolmachev, Pawel Keblinski, Lin-wen Hu, Jorge L. Alvarado, In Cheol Bang, Sandra W. Bishnoi, Marco Bonetti, Frank Botz, Anselmo Cecere, Yun Chang, Gang Chen, Haisheng Chen, Sung Jae Chung, Minking K. Chyu, Sarit K. Das, Roberto Di Paola, Yulong Ding, Frank Dubois, Grzegorz Dzido, Jacob Eapen, Werner Escher, Denis Funfschilling, Quentin Galand, Jinwei Gao, Patricia E. Gharagozloo, Kenneth E. Goodson, Jorge Gustavo Gutierrez, Haiping Hong, Mark Horton, Kyo Sik Hwang, Carlo S. Iorio, Seok Pil Jang, Andrzej B. Jarzebski, Yiran Jiang, Liwen Jin, Stephan Kabelac, Aravind Kamath, Mark A. Kedzierski, Lim Geok Kieng, Chongyoun Kim, Ji-Hyun Kim, Seokwon Kim, Seung Hyun Lee, Kai Choong Leong, Indranil Manna, Bruno Michel, Rui Ni, Hrishikesh E. Patel, John Philip, Dimos Poulikakos, Cecile Reynaud, Raffaele Savino, Pawan K. Singh, Pengxiang Song, Thirumalachari Sundararajan, Elena Timofeeva, Todd Tritcak, Aleksandr N. Turanov, Stefan Van Vaerenbergh, Dongsheng Wen, Sanjeeva Witharana, Chun Yang, Wei-Hsun Yeh, Xiao-Zheng Zhao, Sheng-Qi Zhou. A benchmark study on the thermal conductivity of nanofluids. *J Applied Phys*. 2009;106:094312.
- [33] Eastman JA, Choi SUS, Li S, Thompson LJ, Lee S. Enhanced Thermal Conductivity through the Development of Nanofluids. *Materials Research Society Symposium*. Pittsburgh: MRS Proceedings; 1997. p. 3-11.
- [34] Eastman JA, Choi SUS, Li S, Yu W, Thompson LJ. Anomalous increase in effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles. *Appl Phys Lett*. 2001;78:718-20.
- [35] Xue Q, Xu W-M. A model of thermal conductivity of nanofluids with interfacial shells. *Materials Chemistry and Physics*. 2005;90:298-301.
- [36] Kleinstreuer C, Feng Y. Experimental and theoretical studies of nanofluid thermal conductivity enhancement: a review. *Nanoscale research letters*. 2011;6:229.
- [37] Pradeep SKDSUSCWT. *Nanofluids: Science and Technology*. New York: Wiley; 2007.
- [38] Khayet M, Ortiz de Zárate JM. Application of the Multi-Current Transient Hot-Wire Technique for Absolute Measurements of the Thermal Conductivity of Glycols. *Int J Thermophys*. 2005;26:637-46.
- [39] Vázquez Peñas JR, Ortiz de Zárate JM, Khayet M. Measurement of the thermal conductivity of nanofluids by the multicurrent hot-wire method. *J Appl Phys*. 2008;104:044314.
- [40] Xie H, Yu W, Li Y, Chen L. Discussion on the thermal conductivity enhancement of nanofluids. *Nanoscale research letters*. 2011;6:124.
- [41] Xie H, Wang J, Xi T, Liu Y, Ai F, Wu Q. Thermal conductivity enhancement of suspensions containing nanosized alumina particles. *Journal of Applied Physics*. 2002;91:4568.
- [42] Das SK, Putra N, Thiesen P, Roetzel W. Temperature Dependence of Thermal Conductivity Enhancement for Nanofluids. *J Heat Transfer*. 2003;125:567-74.
- [43] Lee S, Choi SU-S, Li S, Eastman JA. Measuring Thermal Conductivity of Fluids Containing Oxide Nanoparticles. *Journal of Heat Transfer*. 1999;121:280-9.
- [44] Wang X, Xu X, Choi SUS. Thermal Conductivity of Nanoparticle - Fluid Mixture. *J Thermophys Heat Transfer*. 1999;13:474-80.
- [45] Li CH, Peterson GP. Experimental investigation of temperature and volume fraction variations on the effective thermal conductivity of nanoparticle suspensions (nanofluids). *J Appl Phys*. 2006;99:084314.
- [46] Pastoriza-Gallego MJ, Lugo L, Legido JL, Piñeiro MM. Thermal conductivity and viscosity measurements of ethylene glycol-based Al₂O₃ nanofluids. *Nanoscale Res Lett*. 2011;6:1-11.

- [47] Yoo DH, Hong KS, Hong TE, Eastman JA, Yang HS. Thermal Conductivity of Al₂O₃/Water Nanofluid. *Journal of the Korean Physical Society*. 2007;51:S84-S7.
- [48] Lee D, Kim J-W, Kim BG. A New Parameter to Control Heat Transport in Nanofluids- $\tilde{\alpha}$, $\tilde{\alpha}$ Surface Charge S. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110.
- [49] Karthik R, Harish Nagarajan R, Raja B, Damodharan P. Thermal conductivity of CuO-DI water nanofluids using 3- ω measurement technique in a suspended micro-wire. *ExpTherm Fluid Sci*. 2012;40:1-9.
- [50] Chen L, Xie H, Li Y, Yu W. Nanofluids containing carbon nanotubes treated by mechanochemical reaction. *Thermochim Acta*. 2008;477:21-4.
- [51] Wusiman K, Jeong H, Tulugan K, Afrianto H, Chung H. Thermal performance of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) in aqueous suspensions with surfactants SDBS and SDS. *Int Commun Heat Mass*. 2013;41:28-33.
- [52] Cabaleiro D, Nimo J, Pastoriza-Gallego MJ, Piñeiro MM, Legido JL, Lugo L. Thermal conductivity of dry anatase and rutile nano-powders and ethylene and propylene glycol-based TiO₂ nanofluids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2015;83:67-76.
- [53] Yu W, France DM, Routbort JL, Choi SUS. Review and Comparison of Nanofluid Thermal Conductivity and Heat Transfer Enhancements. *Heat Transfer Engineering*. 2008;29:432-60.
- [54] V. V. Mityushev EP, S. V. Rogosin. Analytical Methods for Heat Conduction in Composites and Porous Media. In: A. Öchsner GEM, M. J. S. de Lemos, editor. *Cellular and Porous Materials: Thermal Properties Simulation and Prediction*. London: Wiley; 2008.
- [55] Hamilton RL, Crosser OK. Thermal conductivity of heterogeneous two component systems. *Industrial Engineering and Chemistry Fundamentals*. 1962;1:187-91.
- [56] Jeffrey DJ. Conduction through a random suspension of spheres. *Proceedings of Royal Society, A*. 1973;335:355-67.
- [57] Davis RH. The effective thermal conductivity of a composite material with spherical inclusions. *International Journal of Thermophysics* 1986;7:609-20.
- [58] Lu S-Y LH-C. Effective conductivity of composites containing aligned spheroidal inclusions of finite conductivity. *Journal of Applied Physics*. 1996;79:6761-9.
- [59] Xue Q-Z. Model for effective thermal conductivity of nanofluids. *Physics Letters A*. 2003;307:313-7.
- [60] C.-W. Nan RB, D. R. Clarke, H. Gleiter. Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance *J Applied Phys*. 1997;81:6692
- [61] Kjelstrup S, Bedeaux D. *Non-equilibrium Thermodynamics of Heterogeneous Systems*. Singapore: World Scientific; 2008.
- [62] Moradi A, Sani E, Simonetti M, Francini F, Chiavazzo E, Asinari P. Carbon-nanohorn based nanofluids for a direct absorption solar collector for civil application. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2015;15:3488-95.
- [63] Sergis A. HY. Anomalous heat transfer modes of nanofluids: a review based on statistical analysis. *Nanoscale research letters*. 2011;6:391.
- [64] Goharshadi EK, Ahmadzadeh H, Samiee S, Hadadian M. Nanofluids for Heat Transfer Enhancement-A Review. *Physical Chemistry Research*. 2013;1:1-33.
- [65] Saidur R, Leong KY, Mohammad HA. A review on applications and challenges of nanofluids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011;15:1646-68.
- [66] Jang SP, Choi SUS. Cooling performance of a microchannel heat sink with nanofluids. *Applied Thermal Engineering*. 2006;26:2457-63.
- [67] Dirand M, Bouroukba M, Chevallier V, Petitjean D. Normal Alkanes, Multialkane Synthetic Model Mixtures, and Real Petroleum Waxes: Crystallographic Structures, Thermodynamic Properties, and Crystallization. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2002;47.

[68] Cheraghian G, Hemmati M, Masihi M, Bazgir S. An experimental investigation of the enhanced oil recovery and improved performance of drilling fluids using titanium dioxide and fumed silica nanoparticles. *Journal of Nanostructure in Chemistry* 2013, 3:78. 2013;3:1-9.

[69] Pavía-Sanders A, Zhang S, Flores J, Sanders J, Raymond J, Wooley K. <Robust Magnetic Polymer Hybrid Nanoparticles Designed for Crude Oil Entrapment and Recovery in Aqueous Environments. *ACS Nano*. 2013;7.

[70] Wong KV, De Leon O. Applications of Nanofluids: Current and Future. *Advances in Mechanical Engineering*. 2015;2:519659-.

Capítulo 3. Técnicas experimentales

En este capítulo describiremos las diversas técnicas experimentales que se han usado en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral. Se hará con más detalle la técnica de medidas de alta precisión de la conductividad térmica por el método del hilo caliente (THW). Como ya se indicó en el Capítulo 1, tanto el equipo de THW como el método estadístico de análisis de resultados han sido desarrollados en nuestro laboratorio a partir de sus componentes individuales, mientras que en las otras técnicas experimentales (DSC, XRS, SAXS) se han usado equipos comerciales compactos.

El plan del presente Capítulo es el siguiente: En la sección 3.1 se describe en detalle el equipo desarrollado en nuestro laboratorio para las medidas THW, con cada uno de sus componentes. En las dos secciones siguientes se detallan estudios preliminares necesarios antes de iniciar las medidas de la conductividad térmica: La convección en la Sección 3.2, y la calibración de los hilos en la Sección 3.3 que también incluye una descripción del análisis de datos. Asimismo, la Sección 3.3 también trata del análisis estadístico de los datos, así como de la posibilidad de medir difusividades por THW. Finalmente, dedicaremos la última sección 3.4 de este Capítulo a la descripción de otras técnicas experimentales usadas en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral.

3.1 Técnica del hilo caliente transitorio (THW)

El montaje experimental utilizado en esta investigación para la medida de conductividades térmicas es un desarrollo del empleado con anterioridad en otras investigaciones dentro del Departamento de Física Aplicada I (Termología) de la Facultad de Física de la Universidad Complutense [1-3]. Antes de pasar a describir cada uno de sus componentes individuales, mostramos en la Figura 3.1 a modo de resumen, una representación esquemática del conjunto, de la que se obtiene una visión global.

Como es obvio, en los cuatro años que hemos estado trabajando en la presente Tesis Doctoral se han producido diversas modificaciones y mejoras en el equipo experimental THW. En la Figura 3.1, y en lo que sigue, hemos optado por describir el estado final del equipo, tal y como se ha quedado al finalizar este trabajo. Sin embargo, debemos señalar, entre las mejoras realizadas, la que quizá sea más significativa: La adopción del termostato Lauda Eco RE630, que permite el control de la temperatura hasta -40°C mediante una sonda externa y que, también, puede conectarse a un ordenador por USB. Al comenzar este trabajo se utilizaba un termostato Lauda K20KS que no disponía ni de sonda externa ni de conexión USB y que, además, para temperaturas por debajo del ambiente usaba el sistema de agua refrigerada del edificio, lo que establecía la temperatura mínima controlable en $+10^{\circ}\text{C}$. Además, al no disponer de sonda externa de medida y control, se introducía en la célula de medida una sonda de referencia Pt-100 con un termómetro ASL F250-MK2 que, a su vez, se conectaba al ordenador. En este trabajo, para cubrir un rango de temperaturas suficientemente amplio en la fase sólida de los hidrocarburos, se consideró necesaria la adquisición de un nuevo termostato. También parecía lógi-

co usar la sonda externa de medida y control que trae el nuevo termostato como temperatura de referencia, lo que obligó a realizar diversos cambios en el software del experimento.

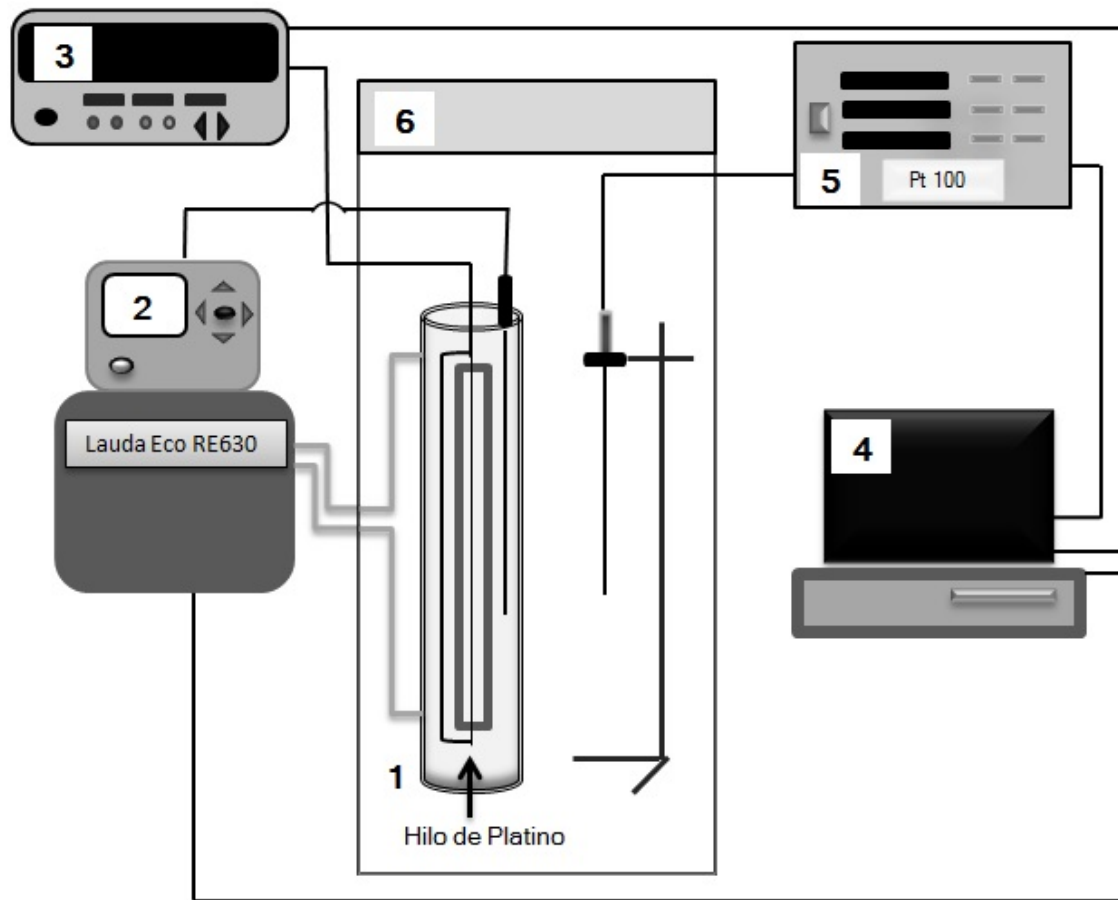


Figura 3.1: Representación esquemática de la configuración experimental para la medición de la conductividad térmica. (1) celda de medición, (2) baño termostático de circulación Lauda Eco RE630, (3) Fuente de medición Keithley 2400, (4) ordenador, (5) termómetro digital Pt 100 para el control de temperatura de la cámara, y (6) cámara atmosférica con temperatura y humedad controladas (Mytron).

3.1.1 Hilos conductores, soporte y célula de medida

El núcleo de nuestro sistema experimental es un hilo de platino (Pt) de 50 μm de diámetro. Se ha adquirido a Goodfellow Ltd. (Cambridge, UK) que se suministra en bobinas de 2 o 4 m de longitud, con una pureza del 99.9% en Pt. Para la medida de conductividades térmicas de n-alcános que se describe en los Capítulos 4 y 5 se han empleado varios hilos, de una longitud en torno a 20 cm. Ello corresponde a una relación de aspecto $\eta=L/2r_0$ de aproximadamente 4000, que es suficientemente grande para que la aproximación de longitud de hilo infinita y radio despreciable, que se usa en la teoría de la sección 1.3, sea adecuada (ver Sección 6.1). Es de señalar que esta relación de aspecto es de las más grandes entre los varios grupos de investigación que actualmente trabajan en THW. Para el Capítulo 6 se han utilizado hilos de distinta longitud, como se describirá más adelante.

Algunos investigadores prefieren hilos de Tántalo (Ta), que tiene una resistividad eléctrica mayor que el Platino (Pt). Por consiguiente, para un mismo incremento de la temperatura del hilo, el Ta produce señales (diferencias de potencial entre los extremos del hilo) mayores, ver Ec. (1.36). En el pasado se realizaron en nuestro laboratorio pruebas con hilos de Ta, pero se

acabó descartando su uso tanto por las dificultades para su soldadura con las técnicas disponibles como, principalmente, por su menor estabilidad mecánica (se destensa con facilidad).

Efectivamente, un correcto funcionamiento de la técnica requiere que el hilo se mantenga tenso y recto durante el proceso de medida. Tras varias tentativas iniciales, al final adoptamos para el montaje de hilo el uso de un soporte construido a partir de una placa de fibra de vidrio cobreada, de 2 mm de espesor, de las habitualmente comercializadas para el montaje de circuitos eléctricos. En primer lugar se recorta un trozo de placa en forma de bastidor rectangular, como se observa en la fotografía de la Figura 3.2, y se elimina el cobre con ácido en toda su superficie, excepto en dos pequeñas regiones contiguas a los lados cortos del rectángulo interior, donde se soldarán el hilo de Pt y los cables de conexión. La soldadura se realiza con estaño y manteniendo el bastidor ligeramente flexionado, de tal forma que, al recuperar el bastidor su forma plana original, queda el hilo perfectamente recto y tensado³⁶.



Figura 3.2: Bastidor con el hilo de platino (Pt), con las soldaduras todavía sin cubrir. En este caso, la longitud del hilo es de 20 cm, aproximadamente

Como se ha dicho, en cada extremo del hilo y haciendo contacto con él a través del cobre del circuito impreso, se sueldan dos cables de conexión de cobre de 2 mm de diámetro. Un par se utilizará para inyectar una corriente eléctrica de intensidad I constante, mientras el otro par se usará para medir la diferencia de potencial eléctrico $V(t)$ entre los extremos del hilo de Pt en función del tiempo. Los cuatro cables de conexión son de la misma longitud, unos 30 cm aproximadamente, y tienen aislamiento de teflón, lo que permite sumergirlos en líquidos orgánicos que podrían disolver otros aislamientos (como PVC). En realidad, esta precaución no es estrictamente necesaria para los materiales que se estudian en esta memoria.

³⁶ En este punto queremos transmitir nuestro agradecimiento a Antonio Paz, del Departamento de Física Aplicada III de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense, por su competencia y profesionalidad en la realización de las soldaduras.

Una vez realizadas las soldaduras, se cubren con una resina epoxi que proporciona aislamiento eléctrico del líquido en el que se sumergirá el conjunto. Tras varias pruebas, se ha elegido el epoxi que se comercializa por la empresa Pattex con el nombre Nural-21, porque tiene muy buena adherencia a la fibra de vidrio del bastidor, además de buena resistencia química y térmica. Finalmente, para evitar el contacto eléctrico entre el alambre de platino (Pt) y las muestras todo el conjunto (incluyendo el cable en sí y el bastidor de fibra de vidrio) fue cubierto con un revestimiento industrial a base de Teflón. El espesor de este revestimiento es de menos de $1\text{ }\mu\text{m}$. En la fotografía de la Figura 3.2 se muestra el conjunto de hilo con su bastidor-soporte de fibra de vidrio, pero con las soldaduras todavía sin cubrir.

El conjunto del hilo con su bastidor se introduce verticalmente en el volumen interior de una célula de medida de doble pared construida en vidrio. El volumen interior de la célula es cilíndrico, con 5 cm de diámetro para que quepa holgadamente en su interior el bastidor con el hilo, y 30 cm de alto. Por la camisa entre las dos paredes de la célula, circula líquido de termostatización desde un termostato externo de circulación Lauda Eco RE630. Junto al bastidor con el hilo de medida, se introduce también en el volumen interior de la célula una sonda termométrica Pt100 evitando en todo momento el contacto con el bastidor y el hilo de medida. Dicha sonda está conectada al baño termostático de circulación y actúa como temperatura de referencia externa de control. Como se describe más adelante, es con dicha sonda con la que se mide la temperatura de la muestra, T_0 , a la que se referencian las medidas de la conductividad térmica.

El termostato Lauda Eco RE630 tiene un rango de control de temperatura desde -40°C hasta 150°C y una precisión de $\pm 0.05\text{ K}$ cuando se usa una sonda externa como referencia de control. Además de mantener una temperatura de referencia constante, el termostato Lauda también permite programar rampas de temperatura. Esta función se ha demostrado muy útil a la hora de solidificar las muestras de forma controlada, programando una rampa muy lenta hasta una temperatura por debajo de la de fusión del material. Por otro lado, el termostato dispone de una salida USB que permite su conexión a un ordenador. Por software se pueden programar desde un PC una temperatura de control fija y/o rampas de temperaturas. Sin embargo, como se detalla más adelante, en este trabajo solo hemos usado la conexión USB del termostato para leer la temperatura de referencia externa, es decir, la de la sonda que está dentro de la célula de medida. La temperatura de control, y las rampas de temperatura en su caso, se establecieron manualmente con los mandos del termostato.

Finalmente, el conjunto de la celda de vidrio que contiene el hilo de medida con su bastidor, la muestra a medir y la sonda de referencia, se coloca dentro de una cámara de atmósfera controlada (temperatura y humedad, Mytron) [4], ver Figura 3.1. La cámara atmosférica minimiza las pérdidas de calor y mejora la estabilidad en el control de temperatura. De hecho, la temperatura de la cámara Myrton se programa, cuando es posible, al mismo valor que la del termostato de circulación. La temperatura de la cámara puede controlarse en $\pm 0,5\text{ K}$ a partir de unos 5 K por encima de la temperatura ambiente. Por consiguiente, el control de la temperatura de la cámara atmosférica sólo se ha podido usar en las medidas por encima de la temperatura ambiente.

Dependiendo de la longitud del hilo utilizado se llena el volumen interior de la célula de medida con distintas cantidades de líquido, hasta cubrir completamente el hilo de medida. En el caso de los hilos largos (20 cm) el volumen de muestra necesario son, aproximadamente, 200 cm^3 . Para los hilos más cortos basta con un volumen de muestra en torno a 50 cm^3 (quedando la mayor parte de la célula de medida vacía). La célula de medida siempre se llena con la mues-

tra en estado líquido³⁷. Las medidas en fase sólida se realizan reduciendo progresivamente la temperatura del líquido de termostatación que circula por la camisa, cristalizando (congelando) la muestra en el interior de la propia célula de medida. En el caso de los n-alcános de los capítulos 4 y 5 debe tenerse en cuenta la diferencia entre los volúmenes específicos de las fases sólida y líquida. Ello obligó, en el caso de los hilos más largos, a añadir cuidadosamente más cantidad (en estado líquido) a medida que la muestra se solidificaba en el interior de la célula. Para el caso de los hilos más cortos este procedimiento no fue necesario ya que había bastante volumen muerto en la célula, por encima del bastidor que sostiene el hilo de medida.

3.1.2 Electrónica y software

El componente principal de la parte electrónica de nuestro dispositivo es un aparato Keithley 2400 SourceMeter, que puede actuar simultáneamente como fuente (de corriente o de tensión) y medidor (voltaje, intensidad o resistencia eléctrica). Además, este instrumento puede conectarse a un ordenador (por GPIB) y es completamente programable por software. Para nuestro propósito el Keithley 2400 se programó como fuente de intensidad (corriente) y medida de voltaje o resistencia eléctrica, dependiendo del instante en el proceso de medida. El Keithley 2400 que hemos usado llegó al Laboratorio en el año 2001 y, desde que se adquirió, no ha vuelto a ser recalibrado por el fabricante. Es conocida la gran estabilidad de estos instrumentos para las medidas eléctricas. En cualquier caso, como los valores definitivos de la conductividad térmica se obtuvieron tras un proceso de calibrado del hilo (Sección 3.4) no parece muy determinante la falta de mantenimiento del instrumento electrónico.

Como se indicó, se conectan dos de los conductores soldados a cada extremo del hilo a las salidas de la fuente (source) del Keithley 2400 mientras que las otras dos se conectan a las salidas de medida (meter). Para las medidas de resistencia eléctrica y de diferencia de potencial (voltaje) se configura el Keithley 2400 en el modo “cuatro hilos” (4 wire) de tal manera que se sustraen mediante hardware incluido en el propio Keithley las resistencias eléctricas (o caídas de tensión) de (en) los cables de conexión. Por consiguiente, las medidas obtenidas directamente se refieren sólo al hilo de Pt, el elemento sensor de nuestro dispositivos. Otras configuraciones iniciales del Keithley 2400 incluyen la frecuencia de adquisición de medidas (o velocidad, que ofrece hasta 5 opciones), que junto con el número de puntos a adquirir determina la duración del experimento. Como las medidas de voltaje durante el calentamiento han de almacenarse en la memoria RAM del Keithley 2400 antes de transferirse al ordenador, el número de puntos a adquirir está limitado a menos de 400. Aunque, por seguridad y para no saturar el sistema, nunca se adquieren más de 350 puntos experimentales antes de transferirlos al PC. Con este límite, la duración de los calentamientos varía desde 1.6 s a la velocidad de adquisición “MED” hasta unos 25 s a la velocidad de adquisición “high-accuracy”. En las investigaciones de esta Tesis Doctoral siempre hemos utilizado la velocidad “MED”, excepto en el estudio de la convección de la Sección 3.3, donde se usaron distintas velocidades y en el capítulo 6 y 7 que al cambiar de tamaño de hilo se cambió a la velocidad “fast”. Otra opción inicial del Keithley es usar o no la función “autozero” en la conversión analógico-digital. Siempre hemos usado la opción “autozero-off” configurada por hardware. La opción “autozero-on” alcanza el tiempo de medida (decenas de ms) y reduce de forma importante el número de puntos que se pueden adquirir en cada calentamiento. A expensas de perder un poco de precisión en las medidas eléctricas hemos preferido la opción “autozero-off” y disponer de más puntos experimentales para analizar y establecer con más precisión el régimen asintótico y detectar la convección cuando ocurra (ver Sección 3.3). Además, como antes, al usar un méto-

³⁷ En el caso de algunas parafinas eso implica que la célula de medida debe llenarse a temperaturas por encima del ambiente.

do de calibración para obtener las conductividades térmicas (sección 3.4) una extrema precisión en las medidas eléctricas no es mandatoria.

Para el control del experimento se utilizó un ordenador personal ACER, con procesador de doble núcleo a 2.4 GHz y 2 Gb de memoria RAM, con sistema operativo Windows XP. El ordenador dispone de una tarjeta GPIB en ranura PCI (National Instruments) para comunicación con el Keithley 2400. La comunicación con el termostato Lauda Eco RE630 es a través de uno de los puertos USB del ordenador.

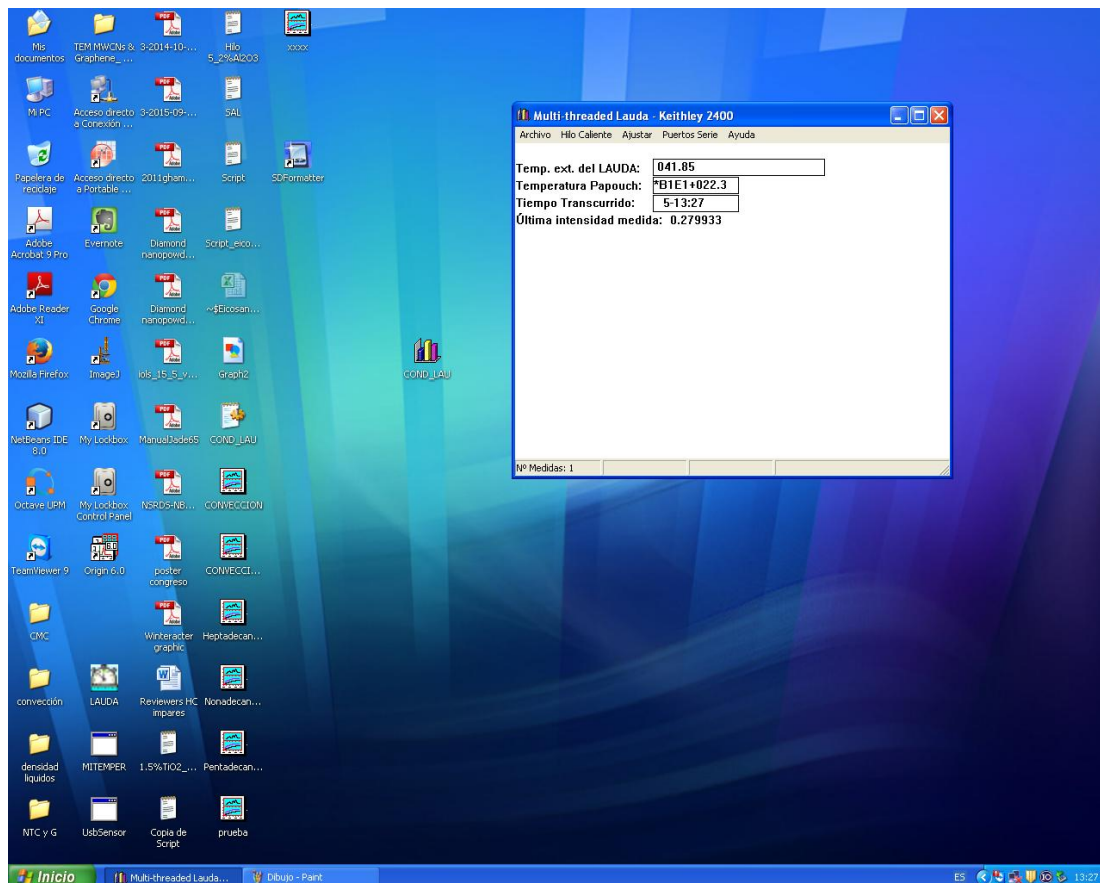


Figura 3.3: Captura del escritorio de Windows® con la ventana del software "COND_LAU" abierta (en ejecución). Se muestran la temperatura del termostato (sonda externa en la celda de medida), la temperatura de la cámara, la hora del reloj del ordenador y la última intensidad adquirida.

El software de medida y control ha sido escrito en nuestro Departamento en C++, con programación orientada a objetos que usa llamadas directas a las funciones del *kernel* de Windows®, tanto para la creación como para la gestión de ventanas. Ello permite que, mientras la aplicación de medida está activa, se puedan ejecutar otras aplicaciones Windows permitiendo, por ejemplo, una visualización gráfica de la última curva de calentamiento adquirida o un análisis preliminar de los datos a medida que se van adquiriendo. El código se compiló con VisualStudio 2010, generando un archivo ejecutable "COND_LAU.EXE" que no requiere de ninguna librería o control Activex fuera de los del Kernel de Windows y de los drivers de la tarjeta GPIB y de la conexión USB del termostato³⁸. Este esquema hace que nuestro software de medida y

³⁸ Se usaron los drivers proporcionados por los propios fabricantes: National Instruments para la tarjeta GPIB y Lauda para el termostato. Para las funciones C++ de la tarjeta GPIB hubo que "linkar" una librería precompilada .lib también proporcionada por National Instruments. Para la comunicación USB se usaron funciones nativas Windows que no requieren ninguna librería adicional.

control sea especialmente compacto y eficiente (consume muy pocos recursos del PC) en comparación con el uso de otras alternativas, tipo LabView.

El software se inicia creando y definiendo la ventana (principal y única) de la aplicación y su menú. Como ilustración, en la Figura 3.3 se muestra una captura del escritorio de Windows® con "COND_LAU.EXE" en ejecución, donde pueden apreciarse algunos detalles de la ventana principal. Al iniciarse la ejecución también se establece un "timer", que envía mensajes a la ventana de la aplicación cada minuto aproximadamente. Este timer se usa para la comunicación asíncrona con el Keithley 2400 a través de la tarjeta GPIB. La comunicación USB con el termostato es síncrona, por lo que al crear la ventana principal, también se asocia a la aplicación un "thread" de gestión del puerto USB en emulación serie. Al iniciarse la aplicación se lee un archivo de opciones "COND_LAU.INI", que contiene información como la intensidad (o rango de intensidades) a usar en los calentamientos individuales del hilo, así como la duración de los mismos y los puntos adquiridos que se usarán para obtener la conductividad térmica. Una mejora pendiente es trasladar estas opciones desde un archivo estático "COND_LAU.INI" al registro de Windows, como recomienda Microsoft, y crear en la propia aplicación una ventana de gestión de opciones. Por supuesto, este es un paso necesario para migrar la aplicación a sistemas operativos más modernos como Windows 7 u 8, y queda pendiente al finalizar el trabajo de esta Tesis Doctoral.

El software de medida funciona de la siguiente manera: Cada vez que la aplicación recibe un mensaje del timer realiza las siguientes operaciones:

1. Se lee el reloj del sistema y se actualiza la variable de software correspondiente, T , que se muestra en la ventana de la aplicación.
2. Se envía a través del puerto USB una petición al termostato de la lectura de la sonda externa de temperatura. La gestión de la respuesta del termostato se hace de forma asíncrona a través del thread correspondiente. Cuando se recibe el mensaje de que la respuesta está disponible, típicamente unos miles de ciclos del procesador después (alrededor de 1 ms), se muestra dicha respuesta en la ventana de la aplicación y se actualiza la variable de software correspondiente TEO.
3. Se compara la lectura actual del reloj con el tiempo al que se realizó la medida previa. Si han pasado más de cinco minutos se procede a realizar una nueva medida, si no, termina la gestión del mensaje timer y espera al siguiente.

El tiempo de espera de cinco minutos se ha fijado para que el sistema recupere el estado de equilibrio tras la medida (calentamiento del hilo) anterior. Se puede cambiar a discreción, pero hemos observado que para las medidas contenidas en esta Tesis Doctoral cinco minutos son suficientes. Si han pasado más de esos cinco minutos, se procede a una nueva medida (calentamiento) que consiste en lo siguiente:

1. Se ordena al Keithley realizar una medida de la resistencia eléctrica del hilo, se espera el resultado (método asíncrono) y se almacena en una variable de software R0.
2. Se establece la corriente (intensidad) a la que se realizará el calentamiento, que viene determinada por el archivo de opciones "COND_LAU.INI", y se arranca la fuente.
3. Se ordena adquirir un número (normalmente 350, definido en "COND_LAU.INI") de valores voltaje – tiempo que se almacenan temporalmente en la RAM del Keithley. Se espera a que termine la adquisición con un sleep que se ajusta según la frecuencia de adquisición programada y está definido en "COND_LAU.INI". Se vuelca la memoria

RAM del Keithley en un buffer de medida y se extraen y almacenan en sendas variables de software, $t[i]$ $V[i]$, las medidas adquiridas.

4. Se ordena realizar una medida de intensidad eléctrica, por si hubiera alguna diferencia entre la intensidad programada y la real. Una vez recibida la respuesta se almacena en una variable de software IM, y se apaga la fuente.
5. Se ajustan por el método de los mínimos cuadrados los valores adquiridos $t[i]$ $V[i]$, según la Ec. (1.37), a la expresión: $V = a + b \ln t$. En dicho cálculo se excluyen un cierto número de puntos al comienzo del calentamiento, N_i , cuando todavía no se ha alcanzado el régimen asintótico, y también se excluyen un número de puntos al final, N_f , que podrían estar afectados por la convección si ocurre. Los números N_i y N_f se determinan a priori (ver Sección 3.3) y están definidos en el archivo de opciones "COND_LAU.INI". Los valores obtenidos del ajuste a y b se almacenan en variables de software al igual que el valor obtenido para χ^2 . También, se almacenan en un archivo de salida "SAL.TXT" los valores $t[i]$ $V[i]$, sobrescribiendo el archivo "SAL.TXT" anterior. Esto permite al experimentador acceder a la última curva de calentamiento, representarla gráficamente, hacer el ajuste por sí mismo y, si es el caso, almacenarla como un archivo gráfico. También permite controlar que el número de puntos que se excluyen del ajuste, al principio y al final del calentamiento, es adecuado.
6. Finalmente, se escriben los resultados obtenidos: T,TE0,R0,IM,a,b,chi2 como una nueva línea en el archivo de salida "SCRIPT.TXT". Con esto concluye la respuesta del software a la recepción de una señal del timer.

Por supuesto, el software también permite realizar las operaciones anteriores de forma independiente del timer, respondiendo a comandos del menú de la aplicación. Esta opción resulta muy útil a efectos de prueba y ajuste de las diversas variables contenidas en el archivo de opciones "COND_LAU.INI".

En las medidas que se recogen en esta memoria se ha empleado un método que hemos denominado multi-corriente, que ya se ha utilizado en investigaciones previas en nuestro Departamento [1-4]. La mayor parte de los investigadores en THW usan una corriente eléctrica fija en sus medidas. La versatilidad del Keithley 2400 como fuente de corriente y el hecho de que esté completamente controlado por software en nuestro dispositivo, nos permite un protocolo alternativo. Para cada muestra en estudio, la corriente usada en los calentamientos individuales del hilo va recorriendo un ciclo, desde una intensidad mínima hasta una máxima. Estos números se definen en el archivo de opciones de software "COND_LAU.INI". La determinación del rango de corrientes de medida se realiza a priori para cada longitud de hilo y cada material. La corriente mínima debe ser suficiente para dar una señal significativa³⁹, la corriente máxima no debe ser tan grande como para que la convección aparezca de forma inmediata (ver Sección 3.2). Por ejemplo, para las medidas con hidrocarburos de los Capítulos 4 y 5, la corriente eléctrica ha ido variando en el intervalo de 260-320 mA, con pasos de 20 mA. Como se describirá más adelante, el método multi-corriente proporciona más robustez y fiabilidad a nuestros resultados.

3.1.3 Protocolo de medida

El protocolo de medida de una muestra consiste en lo siguiente: Tras introducir el hilo con su bastidor y la sonda termométrica de medida y control, se llena la célula de medida con mues-

³⁹ Valores de corriente muy pequeños producen una señal con apariencia de ruido aleatorio, no detectándose ningún calentamiento significativo del hilo

tra en estado líquido. Luego se programa manualmente el termostato de circulación para que mantenga la temperatura de la muestra constante a un valor T_0 en el rango $(-15^\circ\text{C} \rightarrow 75^\circ\text{C})$. Dependiendo de si T_0 es mayor o menor que la temperatura ambiente, se programa la temperatura de la cámara atmosférica al mismo valor. Si la temperatura a medir T_0 es inferior a la de fusión de la muestra, se programa en el termostato una rampa lenta de temperatura descendente, para una congelación gradual. En ese caso debe vigilarse el nivel de muestra en la célula de medida y, si es necesario, se añade más muestra poco a poco.

Tras la programación de temperaturas, se espera a que el sistema llegue al estado estacionario (T_0). Eso puede llevar desde una hora para cambios de temperatura en la misma fase, hasta 3 o 4 horas si hay que congelar la muestra. Entonces se arranca el software de medida "COND_LAU.EXE", con las opciones determinadas por pruebas previas. Se tiene el software de medida funcionando entre 8 y 20 horas, tiempo en el que se registran entre 100 y 300 medidas (calentamientos) individuales a distintas corrientes (típicamente cinco). Como se ha explicado, el software realiza y analiza un calentamiento del hilo cada 4 minutos, guardando los resultados en un archivo "SCRIPT.TXT". Mientras el ordenador va realizando las medidas, el experimentador controla de vez en cuando el sistema, lee los datos del último calentamiento del archivo sal.txt, los representa gráficamente, comprueba que todo está funcionando satisfactoriamente y, guarda calentamientos individuales en archivos aparte. El diseño del software de medida bajo un sistema operativo multitarea facilita todos estos procedimientos.

Como se indicó, otra tarea importante del experimentador es asegurar que el hilo esté en todo momento cubierto de material a medir, tanto cuando la muestra está en la fase líquida como en la fase sólida. Una vez finalizado el proceso de medida, se cierra el software, se guarda el archivo "SCRIPT.TXT" para análisis, y se programan los termostatos a un nuevo valor T_0 , comenzando un nuevo ciclo de medida.

3.2 Convección

En el caso de las medidas con muestras en estado líquido la teoría del Capítulo 1 es físicamente incorrecta al no incluir el fenómeno de la convección. En particular, la ecuación del calor debería incluir el acoplamiento con la velocidad del fluido \vec{V} . Es decir, la forma correcta de la ecuación (1.12) para un líquido es:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \vec{\nabla})T = a_T \nabla^2 T + \frac{1}{\rho c_p} \dot{q} \quad (1.64)$$

donde se ha hecho uso de la definición (1.10) de la difusividad térmica. Por consiguiente, la ecuación del calor (balance de energía) no puede resolverse (para un fluido) de forma independiente de la ecuación de balance de momento (Navier-Stokes en el caso de fluidos newtonianos). Por otra parte, como es bien conocido, para describir correctamente la convección no se puede despreciar el término de flotabilidad (gravedad o *bouyancy*) en la ecuación de Navier-Stokes. Obviamente, (1.32) resuelve la ecuación para $\vec{V} = 0$, pero no debe olvidarse [5-8] que para un fluido ha sido demostrado que la solución (1.32) es linealmente inestable. Es decir, la convección es inherente al problema del hilo caliente, y siempre aparecerá en el sistema.

Afortunadamente, diversos estudios teóricos y experimentales [5-8] han confirmado que los efectos viscosos causan que la convección no aparezca de forma inmediata. Dependiendo del medio que rodea el hilo, transcurre un cierto tiempo, llamado *delay time* t_D , hasta que efectivamente se desarrollan estructuras convectivas en el sistema. Para tiempos $t < t_D$ la velocidad del fluido puede considerarse nula $\vec{V} \cong 0$ y entonces las ecuaciones del Capítulo 1 todavía

pueden usarse para describir el campo de temperaturas en el fluido, y la temperatura del propio hilo.

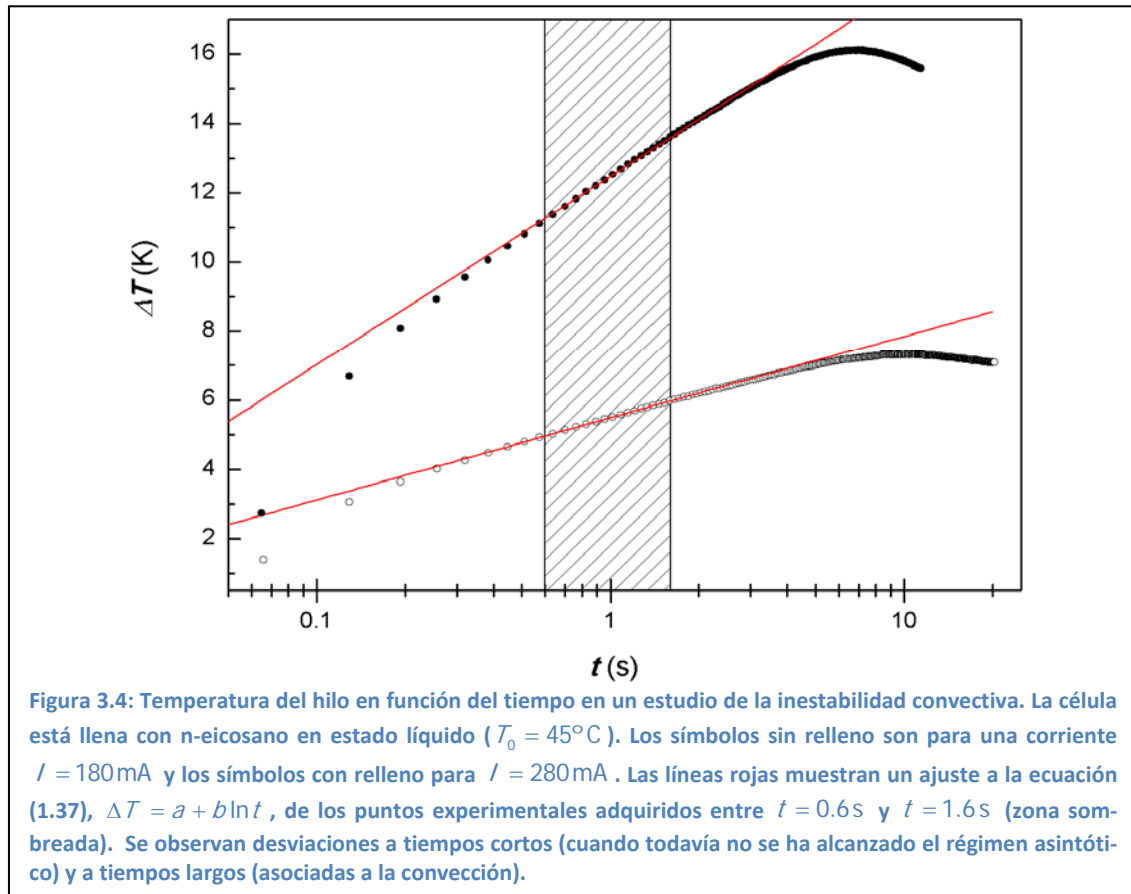
La existencia de la convección es quizá el mayor desafío para las medidas con el THW en fluidos. Por tanto, cualquier proyecto que incluya este tipo de experimentos debe llevar aparejado un estudio que asegure que las medidas están efectivamente libres de convección, o alternativamente, que los tiempos del experimento son $t < t_D$. En esta sección resumimos el estudio previo auxiliar sobre la convección que se realizó en nuestro dispositivo, antes de comenzar la serie de medidas THW rutinarias.

Las investigaciones sobre la aparición de convección en experimentos THW [5-8], como es habitual en Física de Fluidos, están formuladas en términos de números adimensionales. Para adimensionalizar el tiempo se emplea el llamado número de Fourier, que en THW se define:

$$Fo = \frac{a_T t}{r_0^2} \quad (1.65)$$

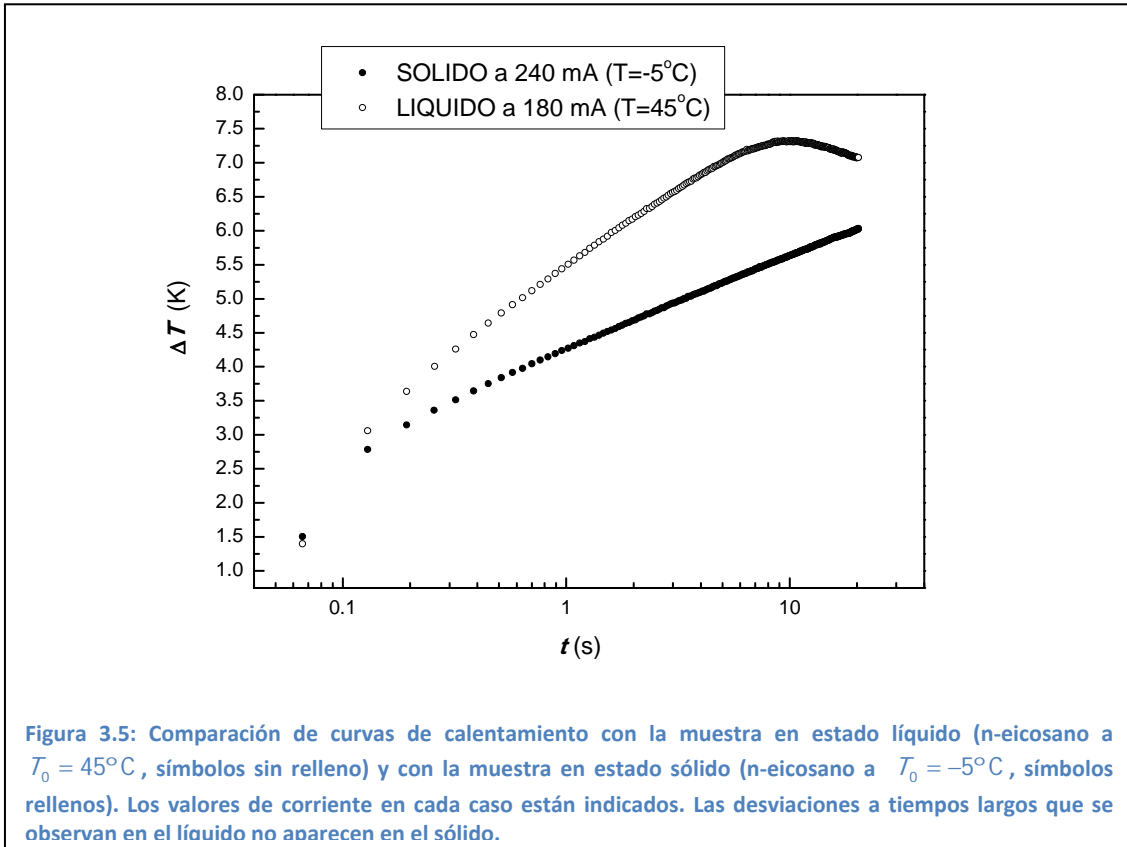
Entonces, la condición de que el tiempo de duración de un experimento no supere el *delay time* convectivo, $t < t_D$, se establece en variables adimensionales como un límite superior para el número de Fourier. Simulaciones numéricas (Computational Fluid Dynamics CFD) así como estudios experimentales [5-8] concluyen que la convección aparece para números de Fourier entre 500 y 1000. Zhang & Fujii [7] proponen como regla general para asegurar que las medidas con el THW están libres de convección usar números de Fourier inferiores a 200. En nuestro caso, teniendo en cuenta que deseamos adquirir 350 puntos experimentales en cada medida, y las opciones de frecuencia de adquisición disponibles en el Keithley 2400, concluimos que la opción de velocidad "MED" es la óptima. Efectivamente, 350 puntos a velocidad "MED" representan, aproximadamente, un tiempo de medida de 1.6 s. A partir del radio de nuestros hilos, el orden de magnitud de la difusividad térmica de las muestras, $a_T \cong 10^{-7} m^2 s^{-1}$, y la ecuación (1.65), estimamos que ese tiempo corresponde a $Fo \cong 250$ que es congruente con el criterio de Zhang & Fujii [7]. Por otra parte, debe tenerse en cuenta el extensivo trabajo numérico y experimental de Rusconi et al. [8] en el análisis de convección con el THW. Un examen atento de sus simulaciones numéricas y de sus resultados experimentales con agua y etilenglicol, muestran que un tiempo de 1.6 s está siempre por debajo de los *delay time* (t_D) obtenidos por ellos [8].

Hemos realizado algunos experimentos para comprobar las conclusiones del examen de la literatura descrito arriba. Escogiendo en el Keithley 2400 la frecuencia de adquisición más baja podemos realizar experimentos de hasta 20 s de duración. Como ejemplo de esas medidas largas, mostramos en la Figura 3.4 el incremento en la temperatura del hilo en función del tiempo cuando la célula se llena de n-eicosano en estado líquido ($T_0 = 45^\circ C$) a dos valores de la corriente. Se ha sombreado el rango de tiempos entre 0.6 s, donde se alcanza el régimen asintótico de la ecuación (1.36), y 1.6 s, el tiempo máximo que hemos determinado para asegurar que nuestras medidas están libres de convección. Los puntos experimentales en ese rango se han ajustado a la expresión teórica (1.37) que es la que se utiliza rutinariamente para la obtención de conductividades térmicas. Un examen de la Figura 3.4 muestra que, a tiempos largos, aparecen desviaciones atribuibles al desarrollo de inestabilidades convectivas en el sistema. Esas desviaciones aparecen a tiempos entre 6 y 8 s tras el inicio del calentamiento. Un examen más detallado permite afirmar que a mayor intensidad circulando por el hilo los efectos convectivos aparecen antes. Es interesante señalar la similitud de la Figura 3.4 con resultados equivalentes obtenidos por Rusconi et al. [8] con agua y etilenglicol.



Se puede conseguir confirmación adicional que las desviaciones a tiempos largos detectadas en la Figura 3.4 son atribuibles a la convección comparando medidas en estado líquido y en estado sólido. Las medidas en estado sólido estarán libres de convección y, por consiguiente, la teoría del Capítulo 1 resultará correcta en este caso. En la Figura 3.5 se muestra una comparación de curvas de calentamiento del hilo cuando la muestra que rodea el hilo está en estado líquido (n-eicosano a $T_0 = 45^\circ\text{C}$, son los mismos puntos que aparecen en la Figura 3.4 sin relleno) y cuando la muestra está en estado sólido (n-eicosano a $T_0 = -5^\circ\text{C}$). Al hacer estas comparaciones debe tenerse en cuenta que la velocidad con la que aumenta la temperatura del hilo es inversamente proporcional a la conductividad térmica del medio que le rodea, ecuación (1.36). Por consiguiente, para una misma intensidad, el incremento de la temperatura del hilo con el medio en estado sólido es sustancialmente inferior al incremento de temperatura con el medio en estado líquido. Para compensar este efecto, las medidas que se muestran en la Figura 3.5 para el sólido están obtenidas con una intensidad mayor que las del líquido, escogida de tal forma que el aumento de temperatura del hilo sea comparable en ambos casos. La principal conclusión que se obtiene de la Figura 3.5 es que las desviaciones a tiempos largos que se observan en el líquido no aparecen en el sólido (a pesar de que las medidas están realizadas con una intensidad superior). Confirmamos la conclusión de la Figura 3.4, que las desviaciones a tiempos largos en los líquidos están causadas por la aparición de inestabilidades convectivas.

Del estudio resumido en esta sección concluimos que el tiempo de medida elegido (350 puntos a velocidad “MED”, que corresponden a 1.6 s) es claramente inferior al delay time para la aparición de convección en nuestro dispositivo. Por consiguiente, podemos estar suficientemente seguros de que nuestras medidas de la conductividad térmica en estado líquido están libres de



convección. De todas formas, debemos señalar que a medida que se fueron haciendo las medidas que se presentan en los capítulos siguientes, el experimentador estuvo visualizando rutinariamente las curvas de calentamiento individuales y comprobando que no aparecen desviaciones a tiempos largos que pudiesen ser atribuidas a la convección.

3.3 Calibración y análisis de la técnica THW

Los contenidos de esta sección los hemos dividido en tres apartados. En la subsección 3.3.1 resumimos nuestras conclusiones sobre el estudio de las propiedades eléctricas de los hilos, que nos dará indicaciones sobre los errores sistemáticos cometidos en nuestra técnica. En 3.3.2 describimos el proceso de calibración propiamente dicho. Al final, en 3.3.3 tratamos el análisis estadístico de los datos, que nos indica los errores aleatorios intrínsecos a nuestra técnica.

3.3.1 Propiedades eléctricas de los hilos

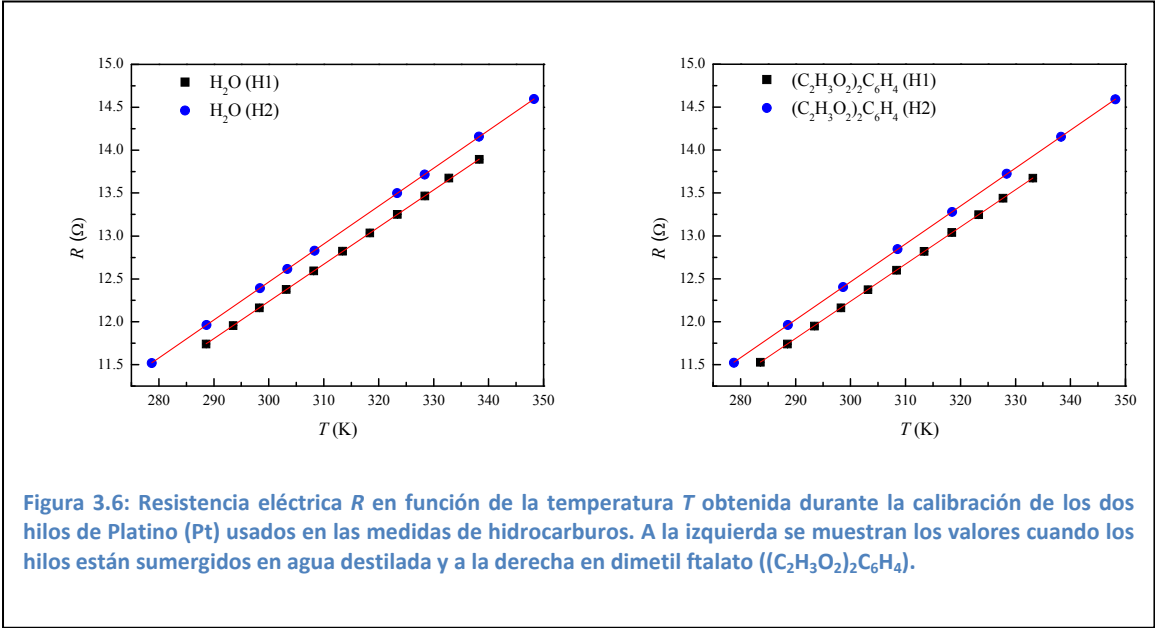
Como se indicó en la sección 3.1.2, la rutina de medida incluye, antes de cada calentamiento individual, una lectura de la temperatura de la sonda externa del termostato T_0 (que está sumergida en la célula de medida) y otra lectura de la resistencia eléctrica del hilo R_0 realizada con el Keithley 2400. Esos datos se almacenan en el archivo "SCRIPT.TXT" de salida de software. Por consiguiente, al terminar una serie completa de temperaturas, con un hilo y una muestra en el interior de la célula, se dispone de cientos de datos individuales $\{T_0, R_0\}$ que permiten un estudio sistemático de las propiedades eléctricas de los hilos conductores de Pt.

Tabla 3.1: Ecuaciones de la resistencia en función de la temperatura para los dos hilos (H1 y H2) cuando están sumergidos en agua destilada y en dimetil ftalato. Las expresiones se obtienen por ajuste lineal de los datos representados en la Figura 3.6

	Agua destilada	Dimetil ftalato
Hilo 1	$R_0(T) = 0.0435T - 0.8006$	$R_0(T) = 0.04421T - 0.79938$
Hilo 2	$R_0(T) = 0.0443T - 0.8223$	$R_0(T) = 0.04414T - 0.77754$

Como ejemplo de dichos análisis presentaremos en esta subsección los resultados obtenidos con dos hilos diferentes (H1 y H2, pero de la misma longitud aproximada) en las rondas previas de calibración (ver 3.3.2) con agua destilada y dimetil ftalato. Dicho estudio incluye, en primer lugar, para cada hilo, cada medio que lo rodea y cada temperatura, calcular el promedio de las lecturas individuales $\{T_0, R_0\}$ y de esta manera evaluar experimentalmente la dependencia $R_0(T)$. Cada par así obtenido es el promedio de cientos de medidas individuales. En la Figura 3.6 se presenta la resistencia eléctrica de cada uno de los dos hilos en función de la temperatura. Por claridad, se muestran en gráficas separadas las medidas realizadas con los hilos sumergidos en agua y las medidas realizadas con los hilos sumergidos dimetil ftalato. Por supuesto, la resistencia eléctrica R de cada hilo es independiente del tipo de líquido en el que está sumergido y, de hecho, las diferencias que se aprecian en los valores experimentales no son significativas (ver discusión detallada más adelante). De un simple vistazo a la Figura 3.6 se concluye que la dependencia de R con T se puede explicar razonablemente bien con una ley lineal, típica de los buenos conductores de la electricidad y, de hecho, una de las hipótesis utilizadas en la teoría, Ec. (1.35). De un ajuste lineal por minimización chi-cuadrado, usando los errores individuales de cada medida, se obtiene para cada hilo (H1 y H2) las pendientes y ordenadas en el origen que se reportan en la Tabla 3.1. Resulta interesante destacar, a pesar de la enorme extrapolación que ello implica, que la resistencia de nuestros hilos en el cero absoluto de temperaturas es casi nula, como se espera de buenos conductores de la electricidad.

Para obtener los resultados presentados en la Tabla 3.1 se han combinado todos los datos medidos, tanto para el agua destilada como para el dimetil ftalato, tanto para H1 como para H2. Estos datos están obtenidos como parte del proceso de calibración que se describe en detalle más adelante, en la Sección 3.3.2 y no incluyen temperaturas en las que el agua está en



estado sólido (hielo). De las Ecuaciones que se muestran en la Tabla 3.1 se obtienen directamente los valores de m (Ω/K), pendiente de la recta $R(T)$ que aparecen en la Ec. (1.35), que serán necesarios posteriormente para el análisis de los resultados experimentales obtenidos con cada hilo. Las diferencias entre los valores de m obtenidos con distintas muestras en la célula de medida no son significativas (ver Tabla 3.1) y se ha adoptado en la práctica la media de las pendientes medidas como valor final. Aunque no las mostremos aquí, en general, también se han incorporado a dicho promedio y para cada hilo, las pendientes obtenidas de los ensayos con las distintas sustancias.

Las expresiones que aparecen en las celdas de la Tabla 3.1 se pueden reescribir fácilmente de la forma más habitual en el estudio de la resistencia eléctrica de conductores, es decir:

$$R(T) = R_{273} [1 + \alpha_{273}(T - 273.15)] \quad (1.66)$$

donde R_{273} es la resistencia eléctrica del hilo a $T = 273.15$ K y α_{273} es el coeficiente de temperatura del Platino (Pt) también a $T = 273.15$ K. Por otra parte, como es bien conocido, R_{273} puede expresarse en función de la resistividad eléctrica del Platino (Pt) a esa temperatura, ρ_{273} , y de la geometría del hilo (suponiendo éste perfectamente cilíndrico):

$$R_{273} = \frac{\rho_{273} L}{\pi r_0^2} \quad (1.67)$$

Si se reescriben los resultados de la Tabla 3.1 en la forma de la ecuación (1.66) se obtienen para R_{273} y α_{273} , en cada caso, los números que se muestran en la Tabla 3.2. Los resultados de la Tabla 3.2 muestran, en primer lugar, que los números obtenidos R_{273} y α_{273} son, dentro del margen experimental, independientes del hilo, del medio en el que hilo está sumergido y de si dicho medio está en estado líquido o sólido. Las diferencias en R_{273} son como mucho del 1.5% que es del mismo orden que la estabilidad de temperatura en nuestro sistema. Las diferencias en α_{273} son todavía inferiores, del orden de un 0.3%. En ambos casos consideramos esas diferencias poco significativas y dentro del error experimental. Este análisis nos confirma la buena estabilidad de los hilos (en el caso de H2 pasaron más de cinco semanas entre las medidas con agua y las medidas con dimetil falato) y el buen aislamiento eléctrico (la conductividad eléctrica del agua es varios órdenes de magnitud superior a la del dimetil falato). Los valores obtenidos con nuestros hilos para el coeficiente de temperatura del Pt están en buen acuerdo con el valor de referencia $\alpha = 3.9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ que se utiliza rutinariamente para las termoresistencias Pt100 en el rango de 273 a 373 K.

Por otro lado, a partir de la ecuación (1.67) y del valor tabulado para la resistividad óhmica del Pt, $\rho_{273} = 9.7 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ (promedio de [9-11]), podemos calcular una longitud equivalente o efectiva de nuestros hilos, L_{eff} , suponiendo que el radio es uniforme e igual a $25 \mu\text{m}$. En la Tabla 3.2 también se han incluido las longitudes efectivas obtenidas en cada caso. Se observa una diferencia del orden de un 10% entre la longitud real del hilo, $L = 20.2 \text{ cm}$, que se ha obtenido midiendo con un calibre, y la L_{eff} de la Tabla 3.2. Esta diferencia es posiblemente debida a la resistencia de las soldaduras, que no está completamente compensada por la función de 4 hilos del Keithley 2400.

Tabla 3.2. Valores para la resistencia eléctrica del hilo a 273.15 K y del coeficiente de temperatura del Pt (a 273.15 K) que se obtienen, según la ecuación (2.3) de los datos de la tabla 2.1.

	Agua destilada	Dimetil ftalato
Hilo 1	$R_{273} = 11.081 \Omega$ $\alpha_{273} = 3.925 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ $L_{\text{eff}} = 22.4 \text{ cm}$	$R_{273} = 11.277 \Omega$ $\alpha_{273} = 3.921 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ $L_{\text{eff}} = 22.8 \text{ cm}$
Hilo 2	$R_{273} = 11.278 \Omega$ $\alpha_{273} = 3.928 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ $L_{\text{eff}} = 22.8 \text{ cm}$	$R_{273} = 11.279 \Omega$ $\alpha_{273} = 3.913 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ $L_{\text{eff}} = 22.8 \text{ cm}$

Finalmente, señalamos que la medida continua de la resistencia eléctrica del hilo con el que se está midiendo también sirve para comprobar la estabilidad del propio hilo, y que no se ha deteriorado con el uso, ya sea el hilo o las conexiones eléctricas. Si se detecta una variación significativa (más de un 5%) en la resistencia eléctrica de un hilo, se desecha dicho hilo y se pasa a trabajar con uno nuevo, repitiendo el proceso de calibración que se explica en la sección 3.3.2.

3.3.2 Calibración y errores sistemáticos

La ecuación para obtener la conductividad térmica a partir de las medidas con el THW es (1.38), que la reescribiremos aquí como

$$\lambda = \frac{m l^3 R}{4 \pi b L} = A \frac{l^3 R}{b} . \quad (1.68)$$

la combinación de parámetros $A = m/4\pi L$ que aparece en la Ec. (1.68) como prefactor multiplicativo es, en principio, una constante independiente de la temperatura y del líquido objeto de estudio. Su valor queda completamente determinado por la longitud del hilo y por el valor de m que se obtiene de las medidas de la resistencia eléctrica. De este modo, puede usarse el THW como un método *absoluto* de medida que, en principio, no requiere calibración ni comparación con estándares.

Sin embargo, para esta Tesis Doctoral y teniendo en cuenta la experiencia anterior en nuestro laboratorio en medidas THW [2, 3], hemos preferido adoptar un método *relativo* de medida, que implica una calibración previa de cada hilo por comparación con estándares. La idea del método es considerar el parámetro A de cada hilo como una constante de calibración. Antes de iniciar las medidas con las sustancias problema, cuya λ se desea determinar, se realizan series preliminares de calibración con sustancias de la conductividad térmica bien conocida. La metodología y el protocolo de trabajo (rango de temperaturas e intensidades eléctricas) son semejantes en las series de calibración y en las series de medida, aunque algunas pequeñas diferencias son inevitables al existir diferencias significativas en los respectivos valores de λ . Comparando los valores medios obtenidos experimentalmente a distintas temperaturas para el cociente $R_0 l^3/b$ con los valores de la conductividad térmica de referencia, se puede inferir un valor de calibrado para la constante A , ver ecuación (1.68), que luego será utilizado para el análisis de los resultados de las series de medida con sustancias problema.

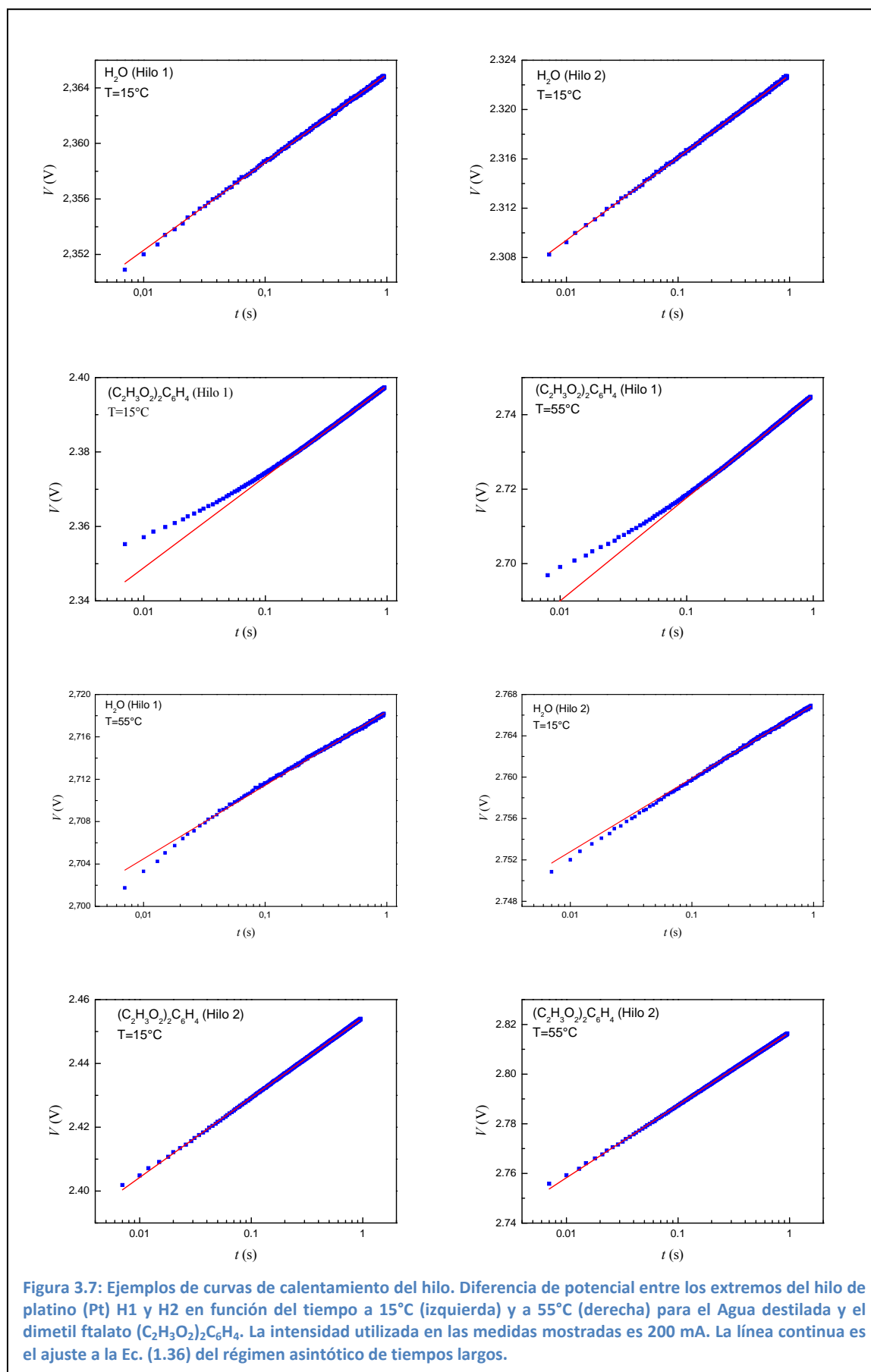
Como sustancias de referencia para la calibración, siguiendo la norma ASTM-D2717 [12], se han utilizado agua destilada⁴⁰ y dimetil ftalato (dimethyl phthalate 99% de la marca Sigma-Aldrich). La calibración del hilo con agua destilada y con dimetil ftalato se ha realizado en un rango de temperaturas entre 278 K y 348 K y con valores de corriente eléctrica en el intervalo de 160-260 mA, variando de una medida a la siguiente con pasos de 20 mA. Posteriormente, se han ajustado de forma simultánea las λ obtenidas de ambos líquidos a los datos tabulados obteniéndose la constante de calibrado que, por tanto, es independiente del líquido y de la temperatura. Además queremos mencionar aquí que, para detectar cualquier cambio en el estado de un hilo, se han llevado a cabo chequeos, midiendo la λ del agua entre medidas de λ de los diferentes hidrocarburos. Si se detectan diferencias significativas (más del 5%) se desecha el correspondiente hilo.

La experiencia acumulada en nuestro laboratorio [2, 3] muestra que con la calibración previa se mejoran las prestaciones del THW cuando los datos son analizados con la teoría sencilla del capítulo 1. En particular, como se discute más adelante, la calibración previa consigue corregir en buena parte los errores sistemáticos asociados a diversas aproximaciones en la teoría, que son la fuente más importante de error sistemático en nuestro dispositivo. Otros investigadores han adoptado soluciones más sofisticadas para corregir estos errores, como son: El uso simultáneo de dos hilos de distinta longitud para corregir los errores asociados a longitud finita del hilo. El uso de un código CFD que resuelve numéricamente la ecuación del calor (supuesta simetría cilíndrica) para resolver la contradicción mencionada en el Capítulo 1 y, por tanto, corregir errores asociados a radio finito (no-nulo) del hilo. Por supuesto, esos esfuerzos son meritorios en la consecución de medidas completamente absolutas. Sin embargo, para medidas más o menos rutinarias como las que se presentan en esta Tesis Doctoral la calibración previa nos proporciona correcciones equivalentes con menos esfuerzo.

Como ejemplo de los resultados experimentales en las series de calibración, se presentan en la Figura 3.7 representaciones gráficas semi-logarítmicas de varias curvas de calentamiento (diferencia de potencial frente al tiempo) para los dos mismos hilos (H1 y H2) cuya resistencia eléctrica se estudió en la sección 3.3.1 y que fueron usados en las medidas con hidrocarburos. Para la Figura 3.7 hemos preferido representar en el eje de ordenadas la diferencia de potencial, que es lo que mide directamente el multímetro. En otras ocasiones, como en las de la Figura 3.4 y la Figura 3.5 se representa el aumento de la temperatura del hilo, obtenido de restar a $V(t)$ el producto IR_0 y dividir por la pendiente m de la recta $R_0(T)$. Cada gráfica en la Figura 3.7 presenta 350 medidas de voltaje adquiridas entre 7 ms y 949 ms después de poner en marcha la fuente de intensidad. Se muestran resultados para el agua y dimetil ftalato a 15°C y 55°C y con una intensidad $I = 200$ mA. Las líneas continuas en la Figura 3.7 representan el ajuste a la Ec. (1.36) de los puntos experimentales de V y t medidos cuando se ha alcanzado el régimen asintótico a tiempos largos y antes de que aparezca la convección (ver sección 3.2). Para asegurar que efectivamente se ha alcanzado este régimen no se han tenido en cuenta en el ajuste los primeros 150 puntos, lo que corresponde a empezar el ajuste en 400 ms después de encender la fuente. Además, para evitar utilizar puntos que pudieran estar afectados por la convección, tampoco se han utilizado en los ajustes los 10 últimos puntos adquiridos, lo que corresponde a terminar en 925 ms. Como ya se comentó anteriormente (sección 3.2), cabe destacar que no se han observado desviaciones a tiempos largos de los datos registrados a las líneas de ajuste, lo que demuestra que las medidas en estado líquido están efectivamente libres de convección [13].

⁴⁰ El agua está destilada en nuestro laboratorio. Como test de calidad se mide rutinariamente su resistencia eléctrica, que siempre es inferior a $3 \times 10^5 \Omega \cdot m$

En cuanto a las desviaciones respecto a la linealidad que presentan los gráficos de la Figura 3.7



a tiempos cortos se debe señalar que, si fuesen debidas exclusivamente a que no se hayan alcanzado todavía el comportamiento asintótico de la exponencial integral, ver Ec. (1.34), deberían mostrar una concavidad positiva en la representación semi-logarítmica de la de la Figura 3.7. Obviamente, esto no es así en todos los casos como consecuencia de que a tiempos muy cortos existen otros factores como el radio finito del hilo [14] y posiblemente el tiempo que tarda el Keithley 2400 en establecer la corriente eléctrica en el valor fijado para el correspondiente calentamiento [15]. Siempre hemos observado en las curvas de calentamiento una gran dispersión en la concavidad de las desviaciones a tiempos cortos.

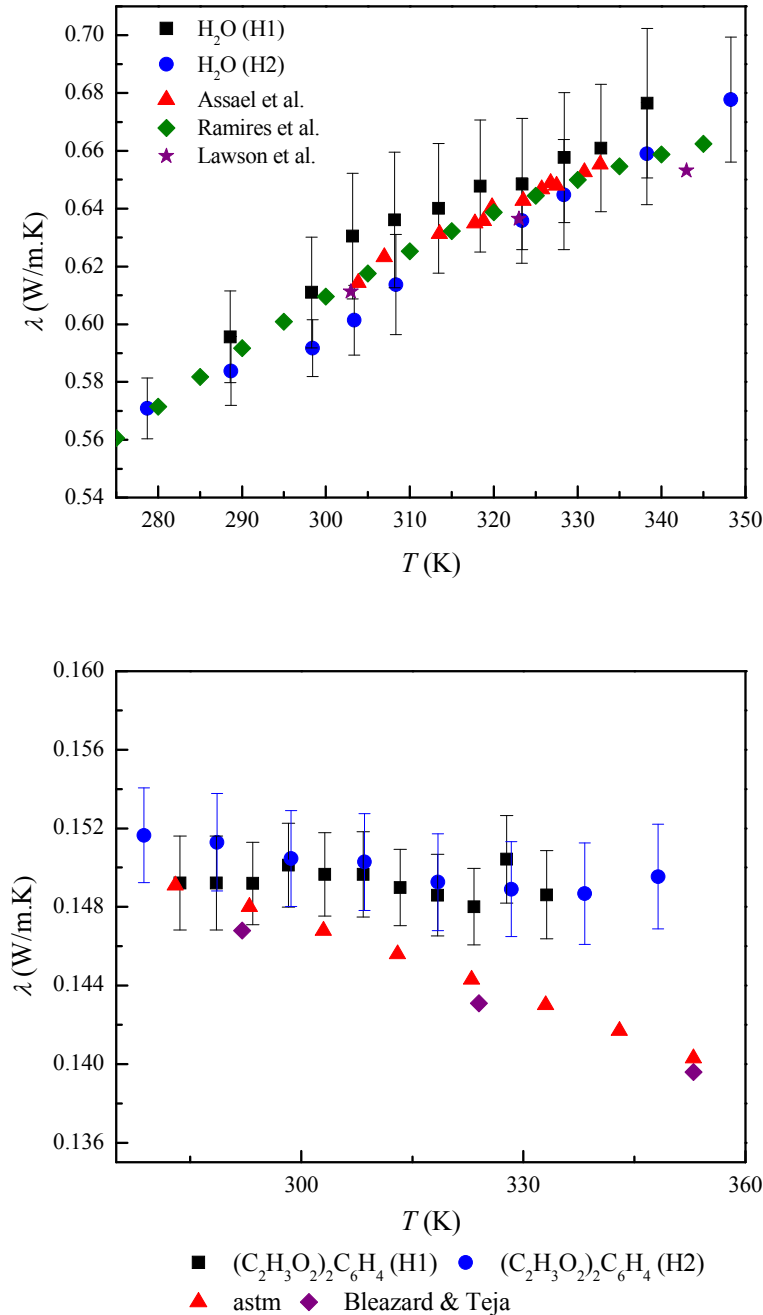


Figura 3.8: La conductividad térmica (λ) del agua destilada (panel superior arriba) y dimetil ftalato ($(C_2H_3O_2)_2C_6H_4$) (panel inferior) en función de la temperatura (T) obtenidas durante el proceso de calibración de los hilos H1 y H2, según se indica. También se incluyen datos de referencia de la literatura [12, 16-19] para cada sustancia.

Tras finalizar las medidas de calibración, con los dos líquidos y a las distintas temperaturas, se analizan los resultados que han quedado almacenados en los respectivos archivos "SCRIPT.TXT". En dicho análisis de datos se utilizó exactamente el mismo procedimiento estadístico que se describe posteriormente en la sección 3.3.3. Para lo que nos interesa ahora mencionaremos que, para cada hilo, cada líquido de calibración y cada temperatura, se realiza un promedio $\langle I^3 R_0 / b \rangle$ de las cantidades medidas en los calentamientos individuales, al que se le asigna como error estadístico su desviación estándar. Según la ecuación (1.38) la conductividad térmica de la sustancia que rodea el hilo sería el producto de dicho promedio por la constante de calibrado A . Para la determinación de A se parte de un valor de prueba y se realizan, para cada hilo y cada sustancia, representaciones gráficas del producto $\lambda = A \langle I^3 R_0 / b \rangle$ a las distintas temperaturas medidas⁴¹, junto con las conductividades térmicas de referencia ASTM-D2717 para cada sustancia de calibrado y cada temperatura. Como ya se indicó, la norma no incluye valores de la conductividad térmica para el agua sólida (hielo) y no se midió para el calibrado a temperaturas por debajo de 280 K. A continuación, se va variando el valor de prueba de la constante A hasta que, visualmente y sobre las gráficas del agua y del dimetil ftalato simultáneamente, se consigue una buena representación de los valores experimentales de referencia.

Un ejemplo de esas gráficas de calibrado (para los hilos H1 y H2) se muestra en la Figura 3.8, donde se representan gráficamente los valores de $\lambda = A \langle I^3 R_0 / b \rangle$ de calibración obtenidos para el agua destilada y del dimetil ftalato junto con datos de la literatura [16-19], usando ya para cada hilo el valor de A que se considera óptimo. Las barras de error representan la desviación típica de los valores de λ obtenidos de las curvas de calentamiento individuales para cada hidrocarburo y cada temperatura programada (ver sección 3.3.3). Como ya se ha indicado anteriormente, ese número de medidas individuales para las que se calcula la desviación estándar oscila entre unas 100 y unas 300. Las barras de error para la conductividad térmica del agua están entre 0.15% y 3.84% para el hilo 1 (H1), 0.98% y 2.16% para el hilo 2 (H2). Por lo que respecta a los valores de la conductividad térmica del agua obtenidos de la literatura [16-19] debe tenerse en cuenta que Assael et al. [16] y Ramirez et al. [17] utilizaron la técnica del hilo caliente en sus mediciones, mientras que Lawson et al. [18] emplearon un aparato que involucra flujos radiales en cilindros concéntricos. En cuanto al dimetil ftalato, los datos de la Figura 3.8 parecen de menor calidad y se observan diferencias más significativas, particularmente a temperaturas por encima del ambiente, llegando hasta una desviación máxima observada del orden de un 5% a la temperatura de 352 K. Sin embargo, al ser esa desviación máxima del orden de la precisión final que damos a nuestras medidas, no la consideramos particular-

Tabla 3.3: Valores óptimos de la constante de calibrado A y longitud aparente para los dos hilos (H1 y H2) utilizados con los hidrocarburos

	$A \text{ (}\Omega\text{K}^{-1}\text{m}^{-1}\text{)}$	$L_{\text{ap}} \text{ (cm)}$
Hilo 1	0.01745 ± 0.00021	20.0
Hilo 2	0.01758 ± 0.00003	20.0

mente preocupante. Los datos que se recogen en la Figura 3.8 es lo mejor que hemos conse-

⁴¹ Para la que se usa el promedio de temperaturas adquiridas en el proceso de medida, como en la sección 3.3.1 para la resistencia eléctrica

guido usando un único valor de A en todo el rango de temperaturas. Se ha considerado suponer una ligera dependencia en la temperatura de la constante de calibrado o, equivalentemente, usar dos valores distintos de la constante A dependiendo del rango de temperaturas. Pero esas sofisticaciones (aunque mejoran la Figura 3.8 para el dimetil ftalato) sólo producían variaciones en los valores finales de las conductividades térmicas de los hidrocarburos poco significativos (inferiores a un 3%) y dentro del margen de error que asignamos a nuestros datos. Por eso, finalmente, hemos decidido no adoptarlas en esta memoria.

En la Tabla 3.3 se presentan los valores óptimos de las constantes de calibrado de cada uno de los hilos usados (H1 y H2) en las medidas con hidrocarburos de los Capítulos 5 y 6. Los valores óptimos consignados en esta tabla son los que se han utilizado en la elaboración de la Figura 3.8. Se observa que los valores difieren muy poco entre sí, algo esperado ya que ambos hilos son de la misma longitud, ver Tabla 3.2. El intervalo de error reportado en la Tabla 3.3 para las constantes de calibrado se ha establecido de forma un tanto subjetiva, observando en la Figura 3.8 un rango de valores para cada constante que se consideran visualmente aceptables.

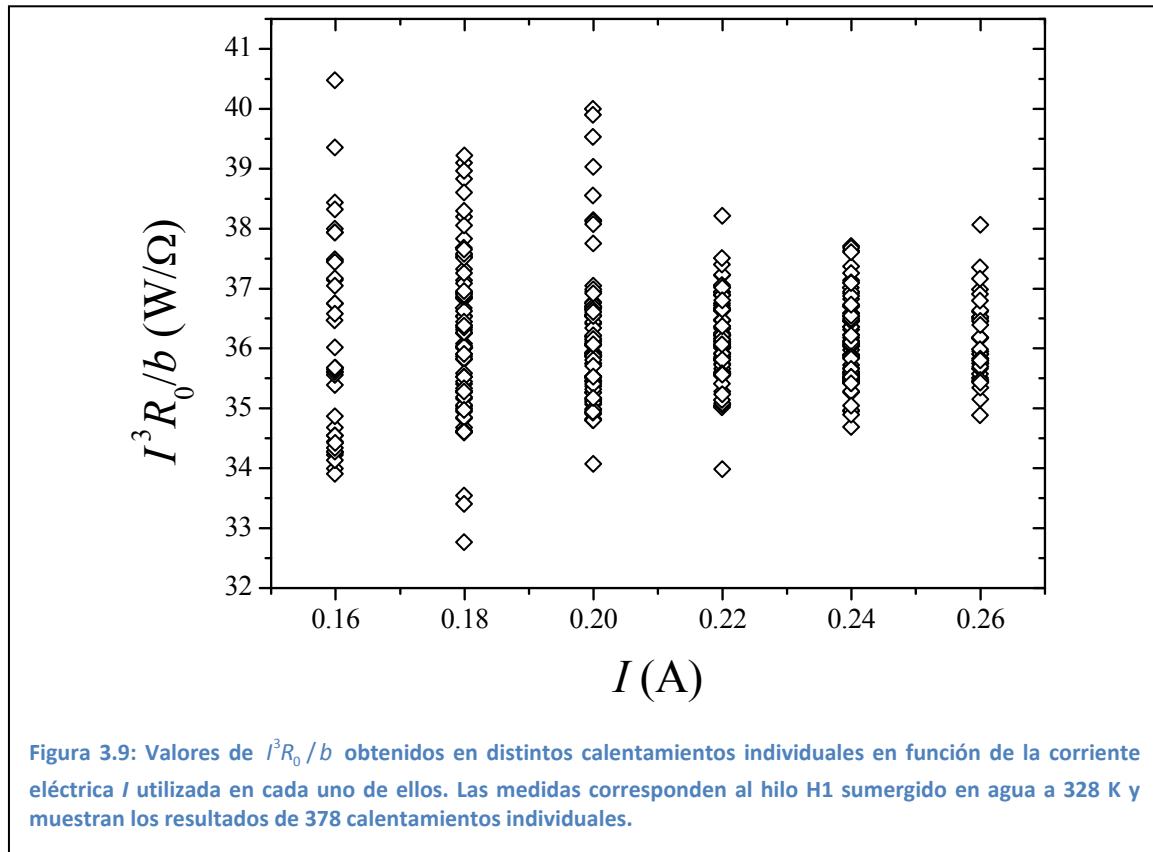
A partir de los valores de A en la Tabla 3.3 y de los valores de m , promedio de los que se muestran en la Tabla 3.1, se pueden calcular valores aparentes de la longitud para cada uno de los hilos, teniendo en cuenta la expresión teórica (absoluta) para la constante $A = m / 4\pi L$. Los valores de L_{ap} así determinados se han incluido en la última columna de la Tabla 3.3. La diferencia entre los valores de L_{ap} de la Tabla 3.3 y la longitud real del hilo medida con un calibre (20.2 cm) son del orden de un 2.5%. Esta cantidad nos sirve para cuantificar los errores sistemáticos en nuestro dispositivo experimental y técnica de medida, que provienen principalmente de las aproximaciones contenidas en la teoría del Capítulo 1, con una contribución menor por parte de los instrumentos eléctricos. Aunque, efectivamente y para mayor seguridad, debemos concluir que nuestros resultados tienen un **error sistemático del orden de $\pm 3\%$** para el caso de los hilos más largos (de unos 20 cm) no por ello debemos dejar de mencionar de que hemos desarrollado un excelente equipo de medida THW y que la combinación de la teoría simple del Capítulo 1, del dispositivo experimental y del análisis estadístico (sección 3.3.3) proporciona medidas muy fiables de la conductividad térmica.

Finalmente mencionamos que, al usar la ecuación (1.38) para obtener las conductividades térmicas de los hidrocarburos en los Capítulos 4 y 5, se han utilizado las constantes de calibrado presentadas en la Tabla 3.3 para cada uno de los dos hilos utilizados.

3.3.3 Análisis estadístico

Como se ha indicado en las secciones previas, para cada material y cada temperatura se han realizado centenares de calentamientos individuales del hilo, almacenándose los resultados en un archivo de ordenador "SCRIPT.TXT". Para asignar un único valor a la conductividad térmica λ a partir de todos los datos almacenados se ha procedido a un análisis estadístico que resumimos a continuación.

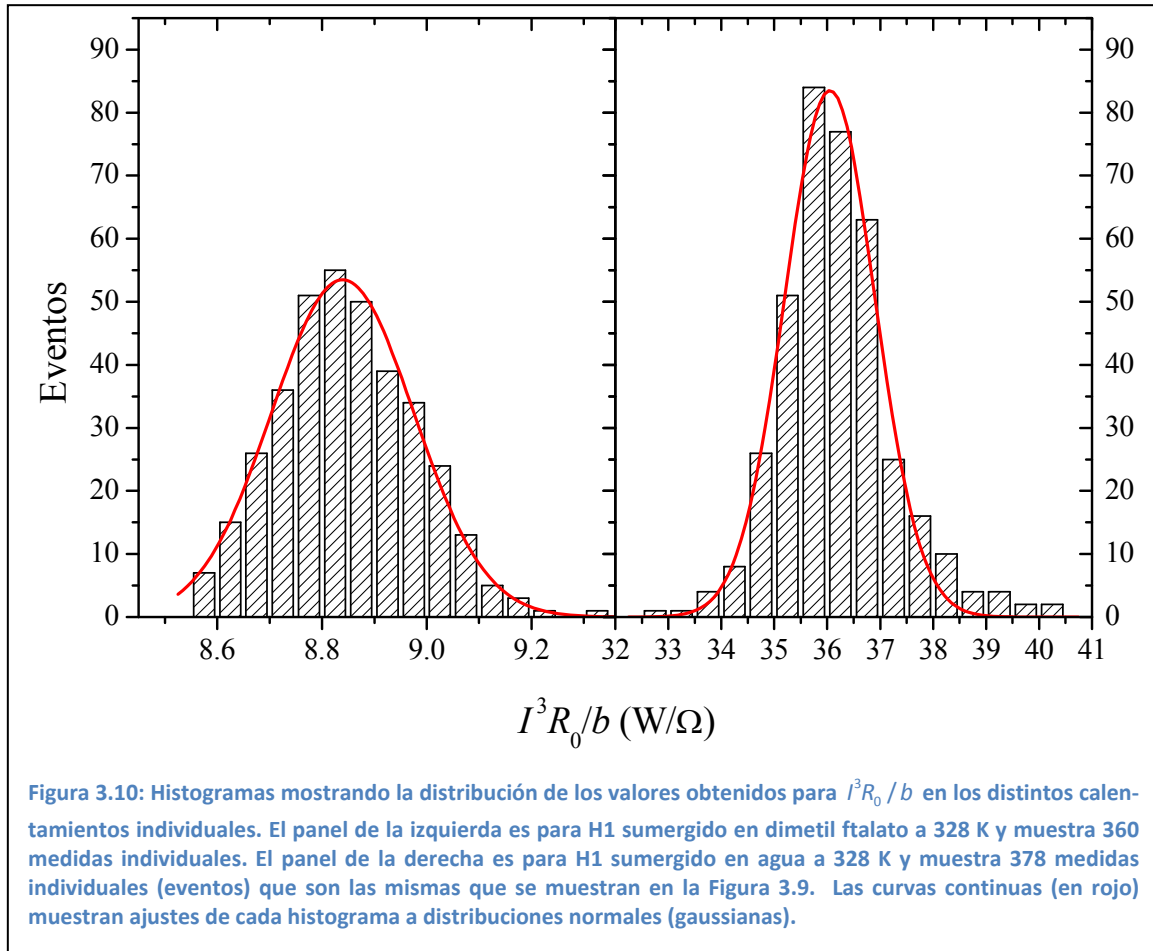
En primer lugar se ha estudiado si los resultados experimentales muestran alguna dependencia en la intensidad de corriente eléctrica utilizada, que es equivalente a ver si hay alguna desviación sistemática de la Ec. (1.68) que es la que se usará en la práctica para obtener λ . Como ejemplo de estos análisis mostramos en la Figura 3.9, en función de la intensidad de corriente utilizada, los valores de la cantidad $I^3 R_0 / b$ (unidades SI de W/Ω) obtenidos en 378 calentamientos individuales del hilo H1 sumergido en agua a 328 K. Según la Ec. (1.68), la conductividad térmica asignada a cada calentamiento será proporcional a dicha cantidad. Un examen a la Figura 3.9, y otras semejantes que se han elaborado para distintos hilos, materiales en ensayo



y temperaturas, muestra independencia de la corriente, al menos dentro del rango de amperios usado en cada caso. Vemos como el método multi-corriente aumenta la fiabilidad de las medidas de λ obtenidas a partir de la Ec. (1.68).

Una vez comprobada visualmente la independencia de los resultados en la corriente eléctrica, se procede al análisis estadístico propiamente dicho. Para cada material y cada temperatura, a partir de los datos almacenados en "SCRIPT.TXT", se ha calculado el valor de la cantidad $I^3 R_0 / b$ de cada calentamiento individual, que, salvo la constante de calibrado, se puede identificar con el correspondiente valor de λ , ver Ec. (1.68). Se ha estudiado la distribución estadística de esos resultados individuales mediante la elaboración de histogramas. Como ejemplo de esos análisis, la Figura 3.10 muestra en forma de histogramas la distribución estadística de los valores obtenidos para $I^3 R_0 / b$ con el hilo H1 sumergido en agua a 328 K (panel derecho) y con el mismo hilo sumergido en dimetil ftalato también a 328 K (panel izquierdo). Los datos mostrados en la figura corresponden a las rondas previas de calibración del hilo H1. En el caso del agua, el histograma de la Figura 3.10 muestra 378 medidas individuales (que son las mismas mostradas en la Figura 3.9 para el estudio de la dependencia en la corriente). Para el caso del dimetil ftalato, la Figura 3.10 muestra 360 medidas individuales. Un simple vistazo a la Figura 3.10 confirma la excelente reproducibilidad de los resultados, que es uno de los motivos por los que la técnica del THW se ha hecho tan popular en la actualidad. Es de señalar que los datos mostrados en la Figura 3.10 han sido obtenidos usando hasta 6 valores distintos de corriente I , entre 160 mA y 260 mA (ver Figura 3.9). También es interesante destacar que al elaborar la figura no se ha eliminado *ninguna* de las medidas individuales obtenidas en cada caso, todas están incluidas en la representación. De nuevo, la excelente reproducibilidad (y simetría en la distribución de resultados) confirma, una vez más, la bondad de nuestro dispositivo experimental y la adecuación del tratamiento de datos utilizado.

Para un análisis cuantitativo los histogramas (como los mostrados en la Figura 3.10) se han ajustado a distribuciones normales o de Gauss (no normalizados). En la misma Figura 3.10 se

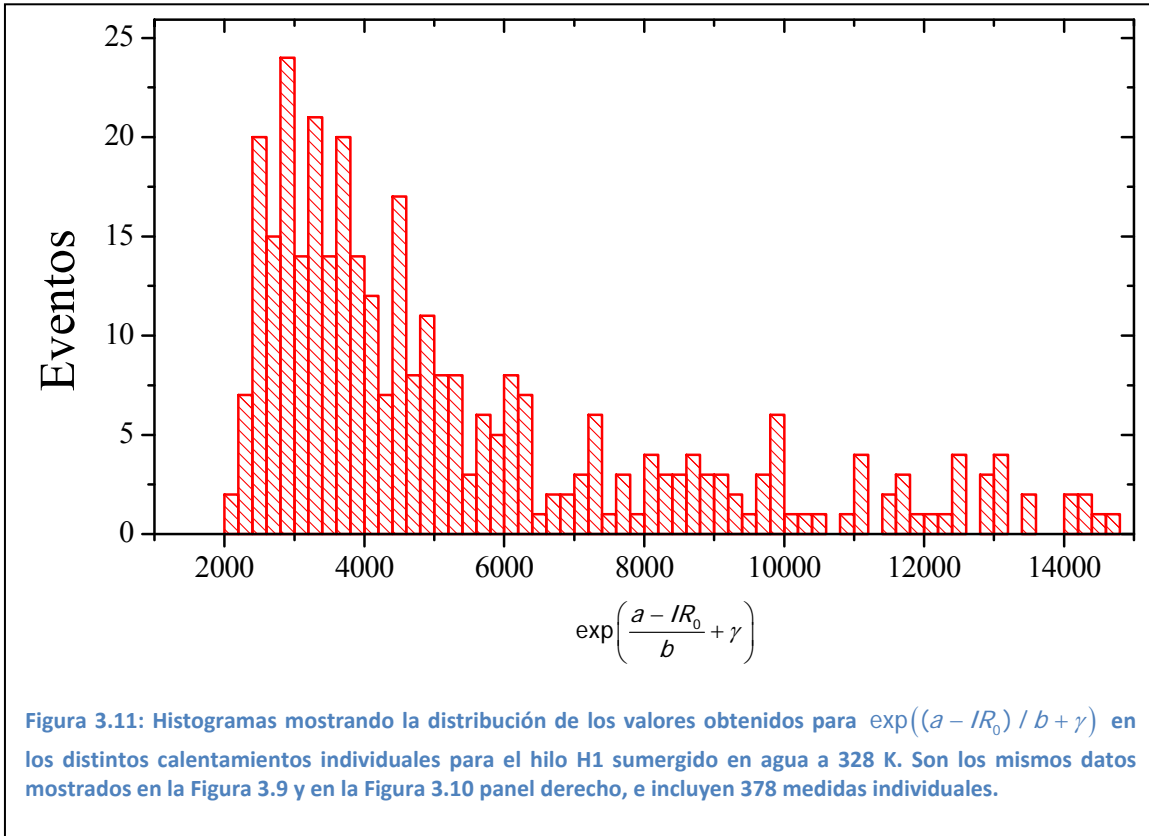


muestran con curvas en color rojo dichos ajustes, que proporcionan un valor medio (máximo de la campana) y una dispersión (anchura de la campana). Debemos hacer hincapié en que, al reportar resultados experimentales del THW, tanto aquí como posteriormente en el Capítulo 4 y en el Capítulo 5, los valores medios y correspondientes errores (aleatorios) se han obtenido de ajustes a gaussianas como los mostrados en la Figura 3.10. Como error aleatorio se ha optado por dar la propia dispersión, correspondiendo a un intervalo de confianza de un 85%. Por supuesto, la estimación de los errores sistemáticos debe hacerse de forma independiente. Como en nuestro caso los errores sistemáticos provienen esencialmente de aproximaciones en la teoría, se aplica lo mencionado al final de la Sección 3.3.2 anterior.

3.3.4 Difusividad térmica determinada por la técnica THW

La difusividad térmica (α_T) definida en la ecuación (1.10) es una de las propiedades termofísicas menos estudiada, quizás debido a la escasez de equipos comerciales destinados específicamente a su medida. Físicamente, representa una cuantificación de la 'velocidad' (rapidez) a la que fluye el calor por un material. Cuerpos con una α_T alta, cuando se quedan aislados, disipan muy rápidamente las posibles diferencias o perfiles de temperatura que hubiera en su interior, mientras que cuerpos con una α_T baja lo hacen más lentamente. Es decir, α_T relaciona flujo de energía con gradiente de la propia energía [20]. La medición de la dependencia de la difusividad térmica con la temperatura tiene especial importancia práctica, ya que permite hacer cálculos que involucren flujo transitorio de calor. Además, su determinación resulta útil en la selección y caracterización de materiales.

Como ya se indicó en la Sección 1.3, al ajustar los pares experimentales $\{V, t\}$ adquiridos en un calentamiento a la ecuación (1.37), $V(t) = a + b \ln t$, se obtienen dos parámetros: una ordenada



en el origen a y una pendiente b . Sólo la pendiente b se utiliza en la determinación de la conductividad térmica. Las ordenadas en el origen a , que también se almacenan en el archivo de salida 'scipt.txt' permanecen sin uso. En principio es posible [21] usar esos datos para también obtener valores de la difusividad térmica a partir de calentamientos THW, como asimismo se discutió en la Sección 1.3. La ecuación relevante es (1.39), que relaciona la difusividad térmica con una combinación no-lineal de pendiente y ordenada en el origen, y que reproducimos aquí como:

$$a_r = \frac{r_0^2}{4} \exp\left(\frac{a - IR_0}{b} + \gamma\right) \quad (1.69)$$

La cantidad $V_0 = IR_0$ es la diferencia de potencial que aparecería en el hilo si éste no se calentase, es decir, la inducida por la resistencia eléctrica R_0 que se mide antes del calentamiento. Un simple vistazo al carácter no-lineal de la ecuación (1.69) muestra, antes incluso de hacer ningún cálculo, y como es bien conocido [21], que el THW no puede dar valores de la difusividad térmica, a_r , tan exactos como los que se pueden obtener indirectamente, combinando valores independientes de λ , ρ , y C_p según la relación (1.10). Para ilustrar gráficamente este hecho mostramos en la Figura 3.11 un histograma con la distribución de los valores obtenidos para la combinación $\exp((a - IR_0)/b + \gamma)$ con el hilo H1 sumergido en agua a 328 K. Son los mismos datos para los que la distribución estadística de $I^3 R_0 / b$ se mostró en la Figura 3.9 y en el panel derecho de la Figura 3.10. Un simple vistazo a la Figura 3.11 muestra que la distribución no es normal ni simétrica, aparece una larga cola, y no es posible reducir toda la información contenida en el histograma a un número con su error. Además, debe tenerse en cuenta que, por claridad, en la Figura 3.11 se ha cortado el eje de abscisas en 15000, dejando fuera algunos valores más grandes. Por supuesto, la no-normalidad de la distribución de resultados en la Figura 3.11 es debida al carácter no-lineal de la ecuación (1.69) y muestra de una forma gráfica y clara que el THW no es una buena técnica para medir difusividades térmicas. A este

respecto, es muy ilustrativa una comparación entre los histogramas de la Figura 3.10 y el de la Figura 3.11.

En cualquier caso, para obtener más confirmación, y aunque somos conscientes de que su utilidad limitada, se determinó experimentalmente la difusividad térmica en función de la temperatura para las series de calibración con agua, usando la ecuación y los valores individuales de $\{a, b, l, R_0\}$ almacenados en los distintos archivos "SCRIPT.TXT". Los resultados así obtenidos, para cada uno de los dos hilos H1 y H2, se muestran de forma resumida en la Figura 3.12. Las barras de error se han calculado en este caso a partir de la desviación estándar de los datos individuales⁴². Por comparación, se han añadido valores de referencia para la difusividad térmica del agua obtenidos de la literatura [22, 23].

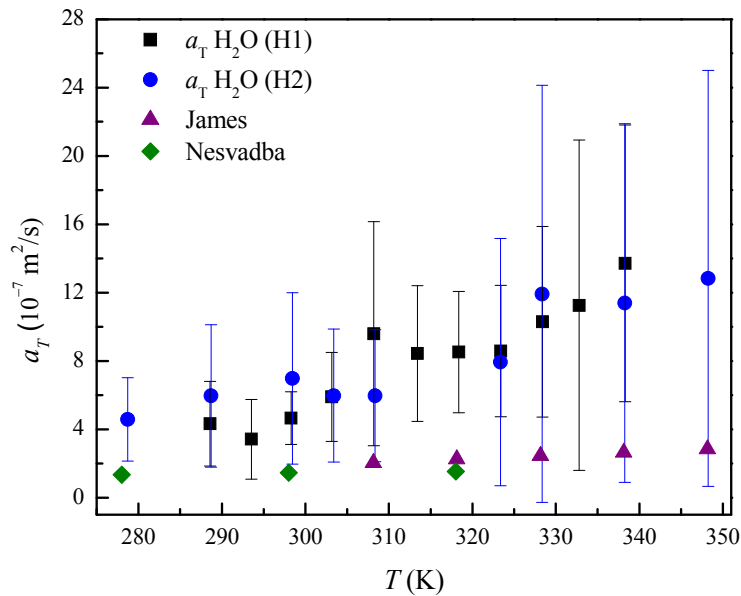


Figura 3.12: Difusividad térmica (α_T) del agua destilada en función de la temperatura (T) obtenida durante el proceso de calibración de los hilos H1 y H2, según se indica. También se incluyen datos de referencia de la literatura [22, 23] para el agua.

Como comentario general a los datos reportados en la Figura 3.12 destacamos, en primer lugar, que las barras de error son muy importantes, de hasta un 50% en algunos casos. Eso, como ya se ha indicado, es algo matemáticamente esperado y debido al carácter no-lineal de la ecuación (1.69) que, consecuentemente, produce distribuciones no-normales como se ilustró en la Figura 3.11. Por otra parte, la tendencia de los valores de α_T reportados en la Figura 3.12 es de un significativo aumento con la temperatura, mientras que los datos de la literatura [22, 23] son casi constantes con la temperatura. Además, los valores de la difusividad del agua aquí obtenidos con el THW a una temperatura de 338 K son hasta 4.8 veces mayores que los de referencia. Los valores reportados por James [22] han sido medidos con el método de onda térmica y presentan una dispersión de los valores medidos de $\pm 5.3\%$, por lo que pueden considerarse de alta precisión. Los valores de α_T presentados por Nesvadba [23] son datos calculados según la definición (1.10) a partir λ , ρ , y C_p .

Como conclusión de este último análisis obtenemos que, a pesar de que el THW proporciona medidas de alta precisión y reproducibilidad para λ (ver Secciones 3.3.2 y 3.3.3) sin embargo

⁴² Por supuesto, no tiene sentido hacer ajustes a distribuciones normales.

no es una técnica adecuada para la medida directa de la difusividad térmica, α_T , para la que proporciona únicamente aproximaciones del orden de magnitud. La precisión y fiabilidad de las medidas de la difusividad es muy deficiente en comparación con las medidas de λ , como queda evidenciado comparando la Figura 3.10 y la Figura 3.11. Por supuesto, no estamos más que confirmando hechos que ya son bien conocidos en la literatura [21].

3.4 Otras técnicas experimentales

En esta sección resumiremos brevemente otras técnicas experimentales o instrumentales que se han utilizado en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral. Como ya se indicó, para estas otras técnicas se han empleado tanto equipos experimentales como software de análisis comerciales, por consiguiente la descripción será mucho más somera que en el caso del THW.

3.4.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry) es una técnica experimental que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante (proceso isoterma) durante un tiempo determinado, o bien cuando es calentada o enfriada a velocidad constante en un determinado intervalo de temperaturas (proceso dinámico) [24]. Esta técnica permite determinar directamente calores específicos, temperaturas y entalpías de cambio de fase, así como entalpías de reacción. A partir de dichas medidas directas se pueden determinar la pureza de compuestos cristalinos y, en general, la identificación de transiciones de fase de primer y segundo orden.

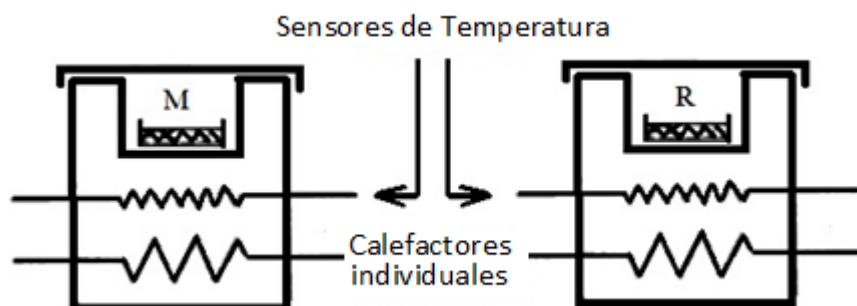
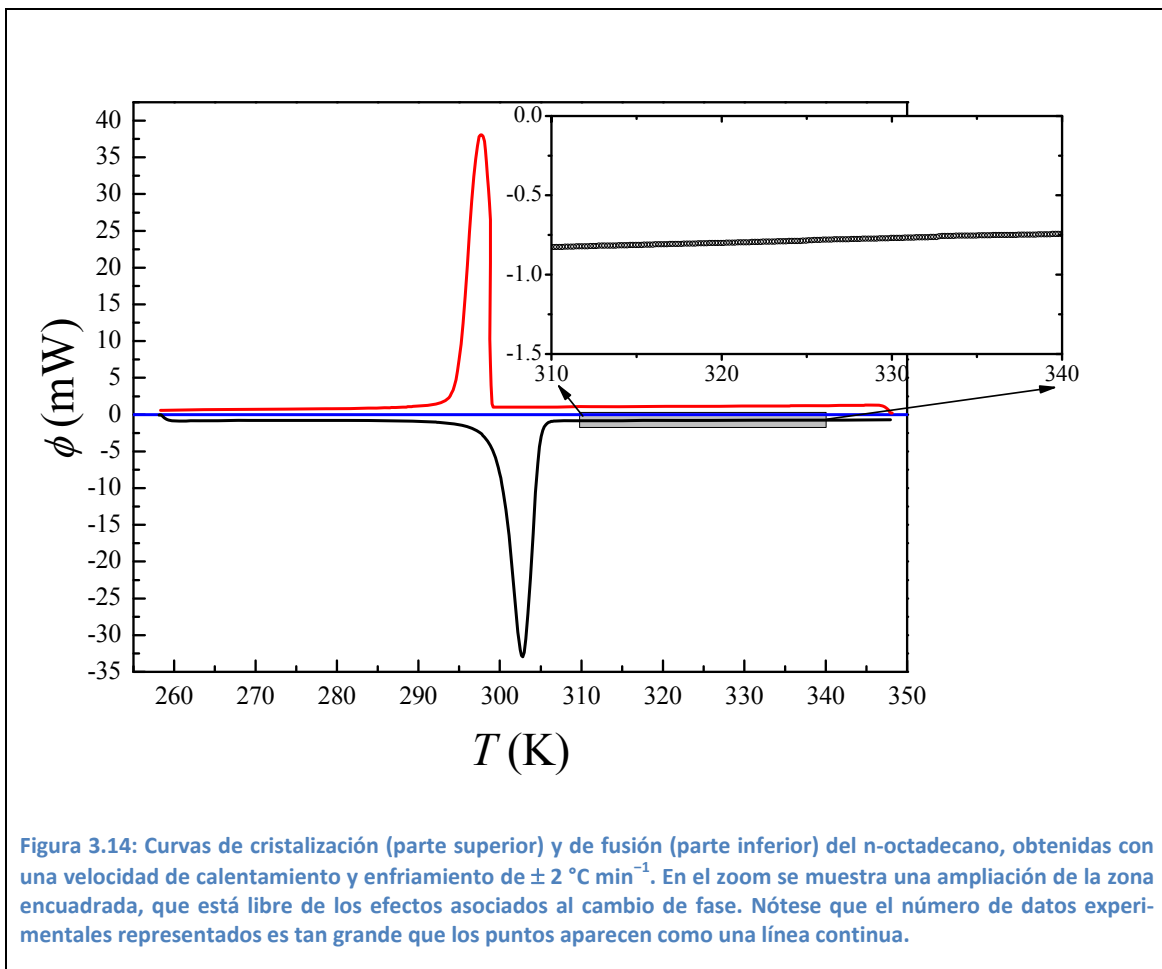


Figura 3.13: Esquema de un aparato de DSC genérico.

Un aparato genérico de DSC dispone de dos cápsulas u hornos. Una de ellas contiene el material a analizar, mientras que la otra se usa de referencia y se mantiene, o bien vacía o bien llena de un material de referencia (típicamente zafiro). En la Figura 3.13 puede verse un esquema de un instrumento DSC genérico como el que hemos utilizado. Se usan calefactores individuales para cada cápsula que, para el caso de enfriamiento, se combinan con elementos termoeléctricos (Peltier). Un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia y, si se detecta cualquier diferencia, se corrige la potencia disipada en los calefactores individuales, de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas en todo momento. Por tanto, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico en una de las cápsulas, el instrumento compensa la energía necesaria. Lo que mide el aparato es la diferencia de potencia eléctrica disipada en cada una de las cápsulas de tal forma que, conociendo las propiedades termofísicas del material de referencia, se pueden deducir las de la muestra problema. El software asociado al equipo graficará la diferencia de

potencia disipada (flujo de calor) entre los dos calefactores en función de la temperatura, lo que se conoce como termograma, de los que se muestra un ejemplo en la Figura 3.14. Cuando se programa una velocidad de calentamiento o enfriamiento constante, como se elige un material de referencia con una c_p constante (varía poco con la temperatura) y la temperatura de la referencia y la muestra es siempre la misma, el termograma equivale a una representación del flujo de calor ϕ frente a la temperatura. Cualquier transición térmica deja en el termograma una señal evidente. Transiciones de fase de primer orden (o reacciones químicas) dejan picos prominentes, como los que se pueden observar en la Figura 3.14. Transiciones de fase de segundo orden, o la presencia de estados transitorios, producen escalones en el termograma. Las transiciones térmicas más importantes que pueden presentarse en un termograma son la temperatura de fusión (T_f) y la temperatura de cristalización (T_s).



El ejemplo de la Figura 3.14 muestra un termograma para un material típico de cambio de fase (PCM) como el n-octadecano. La parte superior del termograma muestra la curva de cristalización y la parte inferior la fusión. Debe tenerse en cuenta que el archivo de salida de nuestro aparato DSC está configurado en modo exotérmico, así que cuándo la energía disipada en la muestra es mayor que en la referencia, el flujo se exporta como un número negativo. Las temperaturas de inicio de picos como los mostrados en la Figura 3.14 se toman como la temperatura de cambio de fase T_f o T_s . El área bajo el pico durante el cambio de fase se calcula para determinar el cambio de entalpía del material ΔH_f y ΔH_s , lo que exige restar a la señal DSC una línea de base.

El DSC también permite la determinación de capacidades caloríficas, ya que el flujo de calor medido es directamente proporcional a la capacidad calorífica específica c_p . Efectivamente, como en nuestros ensayos hemos usado como referencia una cápsula vacía, el flujo de calor ϕ del termograma será directamente la energía que es necesario dar a la muestra para mantener un ritmo constante de aumento (o disminución) de la temperatura β (en Ks^{-1}). Por consiguiente, el calor específico c_p se puede obtener mediante la siguiente relación:

$$c_p = \frac{-\phi}{m\beta} \quad (1.70)$$

donde m es la masa, que se supone permanece constante durante el ensayo. El signo '-' en la ecuación (1.70) se incluye porque la salida del datos del aparato DSC está configurada en modo exotérmico. La ecuación (1.70) sólo se aplicará en aquellas zonas del termograma que no están afectadas por un cambio de fase, por consiguiente, no se aplica en rangos de temperatura afectados por calor latente y, para su aplicación, es necesario eliminar los picos del termograma. En esta tesis doctoral, por sencillez y seguridad, simplemente hemos aplicado (1.70) a temperaturas lejos de la zona de fusión o cristalización, como la que se muestra en el zoom de la Figura 3.14. Este proceder limita bastante el rango de temperaturas para el que podemos dar valores de c_p . Otra posibilidad, más sofisticada, es restar una línea base a la curva de flujo de calor, lo que permite extender el rango de temperaturas en el que se dan valores de c_p , pero a costa de la incertidumbre que introduce el cálculo de una línea de base.

Existen otros métodos más sofisticados, complejos y precisos para la determinación de c_p por DSC. Por ejemplo, el que requiere tres barridos: periodo isotérmico, rampa de temperatura, e isoterma final. En ese caso, las isotermas medidas antes y después de la rampa de temperatura deben ser suficientemente grandes para que el sistema se estabilice y se alcance las condiciones estacionarias. Sin embargo, esos métodos más sofisticados no han sido utilizados aquí, porque el objetivo principal de nuestra tesis es la determinación de conductividades térmicas, y las medidas DSC sólo tienen el carácter de auxiliares. A este respecto, también se debe señalar que las medidas más precisas y fiables de c_p se consiguen mediante otras técnicas experimentales, como con calorímetros adiabáticos. En general, la técnica DSC tiene la ventaja de que es rápida y versátil, pero otras técnicas son necesarias si lo que se pretende son medidas de la más alta precisión.

Un asunto práctico importante en las medidas DSC es la selección de la velocidad de barrido. En general, para un material de cambio de fase (PCM), los resultados numéricos que se obtienen de DSC, tanto para el calor específico como para la temperatura o la entalpía de fusión, dependen de la velocidad de calentamiento/enfriamiento del DSC y del tamaño de la muestra. Seleccionar una velocidad de barrido demasiado lenta provoca señales con mucho ruido, que no se pueden analizar. Velocidades demasiado rápidas o inadecuadas hacen que los valores de la temperatura y entalpía de fusión/solidificación se desplacen sistemáticamente a temperaturas más altas o más bajas [25, 26]. En nuestro caso, las velocidades de calentamiento β fueron escogidas a partir de ensayos previos, donde se encontró que para velocidades de entre 2K/min y 5K/min, las medidas presentaban una resolución óptima para la identificación de las temperaturas y entalpías de fusión/cristalización, así como para determinar los valores de calor específico. En ese rango de velocidades, los valores medidos por nosotros se ajustaban bastante bien con los reportados en la literatura de los alcanos.

En este estudio se ha utilizado un calorímetro "DSC-1 STAR^e System" fabricado por Mettler-Toledo, equipado con el software "STAR^{en}" (también propietario de Mettler-Toledo) para el correspondiente análisis de datos. El aparato está físicamente en nuestro laboratorio y ha sido

manejado directamente por nosotros. La cápsula de referencia se mantuvo vacía en todas las medidas, mientras que se usó purga de nitrógeno en ambas cápsulas. Nuestro aparato permite medir tanto curvas de fusión (calentamiento) como de cristalización (enfriamiento). Se ensayaron con DSC todos los alcanos lineales, desde nC_{15} hasta nC_{20} para los que se midió la conductividad térmica por THW. Para las medidas de las entalpías de cambio de fase, las curvas de fusión se realizaron, en todos los casos, a una temperatura inicial de -15°C y terminaron a una temperatura de 75°C , con una velocidad de calentamiento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Las curvas de cristalización se obtuvieron a la inversa y con la misma velocidad. La velocidad utilizada en las medidas de la capacidad calorífica fue de $5\text{KC}/\text{min}$ [13].

El aparato DSC mide en cada curva, ya sea de calentamiento o de enfriamiento, el tiempo, la temperatura y la diferencia de potencia entre los calefactores de la muestra y de referencia (vacío en nuestro caso). Los datos experimentales quedan almacenados en la memoria del aparato y, a través del software STARE, se pueden transferir a un archivo del ordenador que se puede importar con cualquier aplicación genérica de tratamiento estadístico de datos y elaboración de gráficas. Nuestro aparato DSC realiza 20 adquisiciones por minuto, de la forma que a una velocidad de calentamiento típica de $2\text{K}/\text{min}$ una diferencia de temperaturas de 1K está representada por 10 puntos experimentales. En la Figura 3.14, y otras semejantes que se presentarán más adelante, los puntos experimentales están tan juntos que, a la escala de la gráfica, parecen como una línea continua gruesa.

Las muestras de hidrocarburos analizadas en el presente trabajo se introdujeron en cápsulas (células) de aluminio con una capacidad entre $10 - 50\ \mu\text{l}$. Las cápsulas se cerraron herméticamente, para evitar evaporaciones que, en cualquier caso, no son muy importantes en estos materiales que tienen presión de vapor muy baja. Para que el entorno externo de la célula sea constante se usó el dispositivo de cierre que nuestro aparato tiene para tal fin. La cantidad de muestra utilizada puede ser variable, desde varios miligramos hasta $30\ \text{mg}$, en función del material ensayado. Hay que tener en cuenta que, en DSC, la cantidad y forma de la muestra influyen bastante en el tiempo que tarda en difundirse el calor a toda la masa de la misma y, por tanto, en la calidad y precisión de la medida. Debido a la baja la conductividad térmica de las muestras de hidrocarburos analizados, cuanto mayor sea la superficie de contacto entre la misma y el foco calefactor, más rápidamente se difundirá el calor y más fiables serán las medidas.

3.4.2 Difracción de rayos X (XRD)

La Difracción de Rayos-X (XRD, X-Ray Diffraction) es una técnica no destructiva de caracterización estructural. Es especialmente útil para sistemas en estado sólido, ya que permite analizar el carácter cristalino de los materiales, obteniendo, entre otras medidas, sus parámetros de red, tamaño de cristal, y coeficiente de expansión térmica [27]. Además del análisis de las distintas fases cristalinas presentes en una muestra, la técnica XRD permite también conocer otros rasgos microestructurales, tales como el tamaño de grano, las microdeformaciones, posibles fallos de apilamiento, densidad de dislocaciones y otros defectos cristalinos. Por consiguiente, esta técnica resulta especialmente adecuada para la caracterización de transiciones de fase sólido-sólido.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda. El fenómeno de difracción de rayos X se debe al proceso de dispersión elástica que tiene lugar cuando un haz de radiación electromagnética, monocromática y de longitud de onda del orden de las distancias interatómicas, incide sobre la nube electrónica de los átomos de una muestra cristalina. Aparecen, como consecuencia, los fenómenos de interferencias (constructivas y destructivas) entre las distintas ondas electromagnéticas que componen la

radiación dispersada, fenómenos que, debido a la simetría del cristal, se producen en direcciones del espacio muy estrictas y bien definidas, generando la figura de difracción, o difractograma, de ese cristal. En el difractograma se representa la intensidad de la radiación que llega al detector en función del ángulo θ con el rayo incidente, de modo que cuando se cumpla la Ley de Bragg aparecerá un pico de difracción. Para una familia de planos cristalográficos definida por sus índices de Miller (hkl) y separados por una distancia d_{hkl} , la Ley de Bragg se expresa de la siguiente manera:

$$n\lambda_x = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (1.71)$$

donde n es un número entero y λ_x la longitud de onda de los rayos X. En condiciones ideales, la Ley de Bragg (1.71) predice que la difracción de un haz de rayos X paralelo y estrictamente monocromático se produce para valores discretos del ángulo θ . Al ser λ_x y θ parámetros conocidos, la obtención de d_{hkl} es inmediata. Como cada compuesto cristalino posee un conjunto de espaciados característicos, correspondientes a las distancias interplanares de su celda unidad, su conocimiento permite distinguir unos compuestos de otros, puesto que no existen dos sustancias cristalinas diferentes que tengan todos sus espaciados iguales.

Inicialmente, según la ecuación (1.71), los picos de un difractograma tendrían anchura cero y altura infinita. Sin embargo, en la práctica esto no ocurre así, y se produce un ensanchamiento de las líneas alrededor del valor teórico θ dado por la ley de Bragg. A la anchura de los picos contribuyen tanto factores físicos (defectos cristalinos, tamaño finito de los micro-cristales en muestras policristalinas) como factores instrumentales⁴³. Si se logra determinar el aporte de cada efecto por separado se pueden lograr caracterizar y cuantificar los defectos involucrados y/o el tamaño medio de los dominios monocristalinos.

Cuando la principal causa física de la anchura no nula de los picos de difracción es el tamaño finito de los dominios ordenados (a veces llamado tamaño de grano), Scherrer⁴⁴ propuso que la anchura total medida de un pico (B , en radianes) se podía descomponer en una contribución instrumental (b) y una debida al tamaño finito de los dominios cristalinos (β), de tal manera que:

$$B^\Delta = \beta^\Delta + b^\Delta \quad (1.72)$$

donde Δ es el llamado parámetro (exponente) de deconvolución, y cambia de acuerdo al tipo de perfil del pico de difracción. Para un perfil Gaussiano $\Delta = 2$ y para un perfil Lorentziano $\Delta = 1$, el caso más habitual. La contribución a la anchura debida al instrumento (b) se puede deducir de la función instrumental de cada difractómetro de rayos-X, medida al realizar difractogramas con muestras mono-cristalinas perfectas y de gran tamaño. Entonces Scherrer demostró que la contribución β^Δ a la anchura del pico está relacionada con el tamaño τ de los dominios mono-cristalinos por:

$$\tau = \frac{K\lambda_x}{\beta^\Delta \cos\theta} \quad (1.73)$$

⁴³ Por ejemplo, en general y a pesar de los esfuerzos de los fabricantes de instrumentos, la fuente de rayos X no produce haces completamente monocromáticos y paralelos.

⁴⁴ El profesor Paul Scherrer (1890-1969) realizó largas estancias en Madrid en la década de 1930, supervisando la construcción y puesta a punto de los primeros equipos XRD de la Universidad Complutense, a la vez que formando a personal e investigadores.

donde K es una constante que depende de la forma de los microcristales, con un valor próximo a 1.0. Al igual que en la ley de Bragg (1.71), λ_x es la longitud de onda de la radiación utilizada y θ es la posición del pico de difracción [28-30]. Por consiguiente, de una análisis cuantitativo de diagramas XRD en muestras poli-cristalinas puede obtenerse tanto las distancias y ángulos de la red (midiendo la posición de los picos y usando la ley de Bragg) como el tamaño medio de los granos o dominios monocristalinos (midiendo la anchura de los picos y usando la ley de Scherer, ecuación (1.73)).

Las medidas de XRD que se presentan en esta Tesis Doctoral fueron realizadas en el CAI (Centro de Apoyo a la Investigación) de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense. Para las muestras que nosotros proporcionamos se utilizó un difractómetro "X'Pert PRO MPD" de la marca Panalytical en configuración th-th, con cámara de baja temperatura Oxford-Phenix. Todos los difractogramas se midieron en las mismas condiciones de rango, óptica, tamaño y tiempo por paso. Las muestras se colocaron en un portamuestras con cavidad de cobre cromado, en una atmósfera de vacío. Entonces se enfriaron a una velocidad de 1 °C/min hasta alcanzar la temperatura de 267.15 K, y una vez alcanzada dicha temperatura se tomaron difractogramas cada 2 K mientras que la muestra se calentaba a un ritmo de 0.5 °C/min hasta alcanzar la temperatura de fusión de la muestra. En algunos casos también se adquirieron difractogramas en estado líquido, aunque no resultan muy útiles. El manejo del aparato de difracción lo hizo un técnico del CAI⁴⁵, que nos entregó los difractogramas medidos como archivos digitales.

Las parafinas analizadas en el presente estudio, cuando están en estado sólido, son poli-cristalinas. Por consiguiente, un difractograma contendrá todas las reflexiones por los distintos planos cristalográficos, lo que requiere un análisis más sofisticado, que realizamos nosotros usando diverso software comercial. En primer lugar, los datos se normalizaron con el programa "X'Pert HighScore" de Panalytical. Con ese mismo software se determinaron las formas y las posiciones de los distintos picos, mediante ajustes a una función pseudo-Voight. Una vez completado ese procedimiento se utilizó el software "Fullprof Suite" [31] para medir las posiciones de los picos, indexarlos, y determinar los parámetros de la red unitaria a través de la ley de Bragg (1.71). Para las medidas que se recogen en esta Tesis Doctoral sólo se han analizado estructuras ortorrómbicas, por lo que los tres ángulos de la celda unitaria se fijan como rectos, lo que facilita bastante la indexación de los picos de difracción y su posterior análisis. Por otra parte, no se ha realizado un análisis cuantitativo de la anchura de los picos.

3.4.3 Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS)

La dispersión de rayos X a bajos ángulos, o SAXS (Small Angle X-ray Scattering) es una técnica que consiste en analizar la dispersión, a ángulos muy próximos a cero, de los rayos X que produce un material al paso de un haz plano y monocromático. En el caso de materiales en forma de polvo, esta técnica permite la determinación precisa del tamaño de las partículas que lo componen, en el rango de 10-200 nm [32, 33].

La intensidad de la radiación dispersada depende de la dirección a través del llamado número de onda de dispersión q , que está depende de la longitud de onda de la radiación λ_x y del ángulo de dispersión mediante la relación:

⁴⁵ En este punto queremos agradecer a Emilio Matesanz, del CAI de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense, su ayuda y profesionalidad sin la que no hubiese sido posible la realización de estas medidas experimentales

$$q = \frac{4\pi}{\lambda_x} \sin \theta. \quad (1.74)$$

Debe tenerse en cuenta que, como se mide a ángulos muy bajos, la dispersión es heterogénea. Por consiguiente, en la práctica, el ángulo de dispersión a sustituir en (1.74) viene dado en realidad por 2θ , es decir, el doble del ángulo entre la dirección de observación y la del haz incidente.

Por otra parte, la intensidad de la radiación dispersada está determinada por el tamaño, forma, distribución y densidad electrónica de los objetos dispersantes. Teniendo en cuenta los distintos factores que contribuyen a ella, en función del número de onda de dispersión, la intensidad de la radiación dispersada se expresa como:

$$I(q) = N_c \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (1.75)$$

donde $P(q)$ es el factor de forma de las partículas, que depende de la forma y tamaño de las mismas, así como de la diferencia de densidad electrónica entre la partícula y el medio circundante. El factor de estructura $S(q)$ representa relaciones estructurales entre partículas, esencialmente cómo se distribuyen para llenar el espacio. Finalmente, N_c es una constante que depende del sistema y del número de partículas en la muestra. Puede observarse en la ecuación (1.75) como la intensidad dispersada $I(q)$ está fuertemente influenciada por la diferencia en la densidad electrónica entre los diferentes componentes del sistema [32].

En el caso de dispersión por partículas esféricas no conductoras (sin electrones libres) que llenan el espacio de forma amorfa (no cristalina) la ecuación para la intensidad dispersada (1.75) admite una expresión más explícita y sencilla, que se conoce como ecuación de Guinier:

$$I(q) = I(0) \cdot \exp\left(\frac{-R_g^2 q^2}{3}\right) \quad (1.76)$$

donde R_g es el radio de giro, o radio de Guinier, del objeto que produce la dispersión. La ecuación de Guinier (3.18) es válida para $R_g q \ll 1$, y permite la determinación del radio de giro (o tamaño medio de las partículas) a partir de la pendiente de un ajuste lineal de $\log I(q)$ frente a q^2 . En esta Tesis Doctoral se ha usado la técnica SAXS para determinar el tamaño medio de las partículas que componen los nanopolvos que se han dispersado en distintos fluidos para la fabricación de nanofluidos y nanocompuestos, como se detalla en el Capítulo 6. Los datos experimentales obtenidos se han analizado con la ecuación (1.76), obteniéndose un tamaño medio de partícula como único parámetro característico del nanopolvo.

Al igual que las medidas de XRD, los experimentos de SAXS se realizaron en el CAI de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense. Para el análisis de nuestras muestras se seleccionó un difractómetro "X'Pert PRO" (PANalytical) en geometría de transmisión. Como fuente de radiación se usó Cu-K α (longitud de onda $\lambda_x = 154$ nm) generada por un tubo de rayos X de enfoque fino, largo y sellado, alimentado por un generador de alta tensión (PW3373/10 Cu LFF DK401444 PANalytical) a 45 kV y 40 mA. Las muestras se colocaron en una ubicación de reflexión-transmisión en el centro del difractómetro [20]. Para el análisis de datos SAXS con la ecuación (1.76) se utilizó un paquete de software comercial (EasySAXS, de PANalytical).

3.5 Referencias

- [1] Khayet M, Ortiz de Zárate JM. Application of the Multi-Current Transient Hot-Wire Technique for Absolute Measurements of the Thermal Conductivity of Glycols. *Int J Thermophys.* 2005;26:637-46.
- [2] Vázquez Peñas JR, Ortiz de Zárate JM, Khayet M. Measurement of the thermal conductivity of nanofluids by the multicurrent hot-wire method. *J Appl Phys.* 2008;104:044314.
- [3] Ortiz de Zárate JM, Hita JL, Khayet M, Legido JL. Measurement of the thermal conductivity of clays used in pelotherapy by the multi-current hot-wire technique. *Appl Clay Sci.* 2010;50:423-6.
- [4] Vélez C, Ortiz de Zárate JM, Khayet M. Thermal Conductivity Enhancement in Nanofluids Measured with a Hot-Wire Calorimeter. In: Musa SM, editor. *Nanoscale Flow: Advances, Modeling, and Applications*: CRC Press Taylor & Francis Group; 2014.
- [5] Ro ST, Lee JH, Yoo JY. Onset of natural convection effect in a transient hot wire system. *Thermal Conductivity* New York: Plenum Press; 1990. p. 151-64.
- [6] Zhang X, Fujiwara S, Qi Z, Fujii M. Natural convection effect on transient short-hot-wire method. *J SMAJ.* 1999;16:129-35.
- [7] Zhang X, Fujii M. Simultaneous Measurements of the Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Molten Salts with a Transient Short-Hot-Wire Method. *Int J Thermophys.* 2000;21:71-84.
- [8] Rusconi R, Williams WC, Buongiorno J, Piazza R, Hu L-W. Numerical Analysis of Convective Instabilities in a Transient Short-Hot-Wire Setup for Measurement of Liquid Thermal Conductivity. *Int J Thermophys.* 2007;28:1131-46.
- [9] Powell RW, Tye RP, Woodman MJ. Thermal conductivities and electrical resistivities of the platinum metals. *Platinum Metals Rev* 1962;6:138-43.
- [10] Martin JJ. Thermal Diffusivity of Platinum from 300° to 1200°K. *J Appl Phys.* 1967;38:3075-8.
- [11] Poker DB, Klabunde CE. Temperature dependence of electrical resistivity of vanadium, platinum, and copper. *Phys Rev B.* 1982;26:7012-4.
- [12] Carson JK. Review of effective thermal conductivity models for foods. *International Journal of Refrigeration.* 2006;29:958-67.
- [13] Vélez C, Khayet M, Ortiz de Zárate JM. Conductividades térmicas de sistemas con cambio de fase líquido/sólido. In: Troncoso J, Fernandez CM, editors. *La investigación del Grupo Especializado de Termodinámica de las Reales Sociedades Españolas de Física y de Química*. España: RSEF; 2012. p. 121-33.
- [14] Carslaw HS, Jaeger JC. *Conduction of Heat in Solids*. New York: Clarendon Press, Oxford; 1959.
- [15] Fox JN. Measurement of the thermal conductivity of liquids using a transient hot wire technique. *Am J Phys.* 1987;55:272-4.
- [16] Assael MJ, Charitidou E, Wakeham WA. Absolute Measurements of the Thermal Conductivity of Mixtures of Alcohols with Water. *Int J Thermophys.* 1989;10:793-803.
- [17] Ramires MLV, Nieto de Castro CA, Nagasaka Y, Nagashima A, Assael MJ, Wakeham WA. Standard Reference Data for the Thermal Conductivity of Water. *J Phys Chem Ref Data.* 1995;24:1377-81.
- [18] Lawson AW, Lowell R, Jain AL. Thermal Conductivity of Water at High Pressures. *J Chem Phys.* 1959;30:643-7.
- [19] Bleazard JG, Teja AS. Thermal Conductivity of Electrically Conducting Liquids by the Transient Hot-Wire Method. *J Chem Eng Data.* 1995;40.
- [20] Yañez R, Marconi JD, López C, Rubiolo GH, Goyanes SN. Nuevo dispositivo para medición de difusividad térmica. *Jornadas SAM-CONAMET-AAS de la Sociedad Argentina de Materiales y otras*. Posadas, Argentina 2001. p. 795-802.

- [21] Nieto de Castro CA, Taxis B, Roder HM, Wakeham WA. Thermal diffusivity measurement by the transient Hot Wire Technique: A Reappraisal. *Int J Thermophys.* 1988;9:293-316.
- [22] James DW. The thermal diffusivity of ice and water between -40 and $+ 60^{\circ}$ C. *J Mater Sci.* 1968;3:540-3.
- [23] Nesvadba P. A new transient method of the measurement of temperature dependent thermal diffusivity. *J Phys D: Appl Phys.* 1982;15:725-38.
- [24] Suriñach S, Baro MD, Bordas S, Clavaguera N, Clavaguera-Mora MT. La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Bol Soc Esp Ceram Vidr.* 1992;31:11-7.
- [25] Sarı A, Alkan C, Bilgin C. Micro/nano encapsulation of some paraffin eutectic mixtures with poly(methyl methacrylate) shell: Preparation, characterization and latent heat thermal energy storage properties. *Appl Energ.* 2014;136:217-27.
- [26] Castellón C, Günther E, Mehling H, Hiebler S, Cabeza LF. Determination of the enthalpy of PCM as a function of temperature using a heat-flux DSC-A study of different measurement procedures and their accuracy. *Int J Energ Res.* 2008;32:1258-65.
- [27] Guillaume F, El-Baghdadi A. Dynamics of alkyl-type chains in crystals. *Phys Scripta.* 1993;T49: 691-8.
- [28] Iwashita N, Park CR, Fujimoto H, Shiraishi M, Inagaki M. Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials. *Carbon.* 2004;42:701-14.
- [29] Vázquez Santos MB. Materiales carbonosos derivados del PBO: Universidad de Santiago de Compostela; 2012.
- [30] Arai Y. Chemistry of Powder Production. London: Chapman & Hall; 1996.
- [31] Vélez C, Ortiz de Zárate JM, Khayet M. Thermal properties of n-pentadecane, n-heptadecane and n-nonadecane in the solid/liquid phase change region. *Int J Therm Sci.* 2015;94:139-46.
- [32] Bolze J, Rekhi S, Macchiarola K, Litteer B. Size Distribution Determination of Nanoparticles and Nanosized Pores by Small-Angle X-ray Scattering on a Multi-Purpose X-ray Diffractometer Platform. In: NSTI, editor. Technical Proceedings of the 2010 NSTI Nanotechnology Conference and Expo. Cambridge MA: Nanoscience and Technology Institute: Nanotech; 2010.
- [33] Svergun DI. Advanced solution scattering data analysis methods and their applications. *J Appl Crystallog.* 2000;33:530-4.

Capítulo 4. Alcanos lineales con número par de carbonos

En este Capítulo presentamos los resultados experimentales que hemos obtenido para los alcanos lineales con un número par de carbonos. En particular el n-hexadecano, el n-octadecano y el n-eicosano. Comenzaremos, en la Sección 4.1, describiendo las medidas auxiliares hechas con DSC. Luego, en la Sección 4.2, reportaremos las medidas de densidad que se han realizado únicamente en fase líquida. Para las fases sólidas de los alcanos con un número par de carbonos no se realizaron estudios de XRD como en el caso de los impares que se describe en el Capítulo 5, pero sí se realizó un estudio de curvas de fusión y cristalización como se explica en la Sección 4.3. Finalmente, la Sección 4.4 contiene los resultados para la conductividad térmica, tanto en fase líquida como en fase sólida, que es el objeto principal de esta Tesis Doctoral. Una subsección contiene una breve discusión sobre la difusividad térmica.

Los resultados experimentales que se presentan en este Capítulo han sido ya publicados por nosotros en una revista científica indexada: *Applied Energy* [1].

4.1 Materiales

Los productos químicos utilizados n-hexadecano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$), n-octadecano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$) y n-eicosano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$) fueron adquiridos a la firma Sigma-Aldrich y, en los tres casos, tienen una pureza nominal de 99%. Los productos químicos se han usado tal y como los suministra el fabricante, sin someterlos a procesos de purificación extra.

4.2 Medidas DSC

Siguiendo las pautas de la Sección 3.4.1, se han realizado dos series de ensayos con la técnica DSC, la primera con el objetivo de medir temperaturas y entalpías de transición, cuyos resultados para los alcanos pares se describen en la Subsección 4.1.1. Una segunda serie de ensayos independientes se realizó para la medida de calores específicos, estos resultados se describen en la Subsección 4.1.2. Una última Subsección 4.1.3 se dedica al estudio de la entalpía de los alcanos pares, que se obtiene por integración numérica de las curvas de la Sección 4.1.1.

4.2.1 Temperaturas y entalpías de transición

Las temperaturas de fusión (T_m), cristalización (T_c), los correspondientes calores latentes (ΔH_m y ΔH_c) y los calores específicos (c_p) de los n-alcanos pares se midieron usando un calorímetro diferencial de barrido (instrumento DSC1 STAR^e, Mettler Toledo) equipado con el software STAR^e para el análisis de datos, ver Sección 3.4.1. Los ensayos se llevaron a cabo en el rango de temperatura de 248 K a 348 K, a una velocidad de calentamiento o enfriamiento de 2K /min y con las muestras bajo un flujo constante de nitrógeno a presión atmosférica.

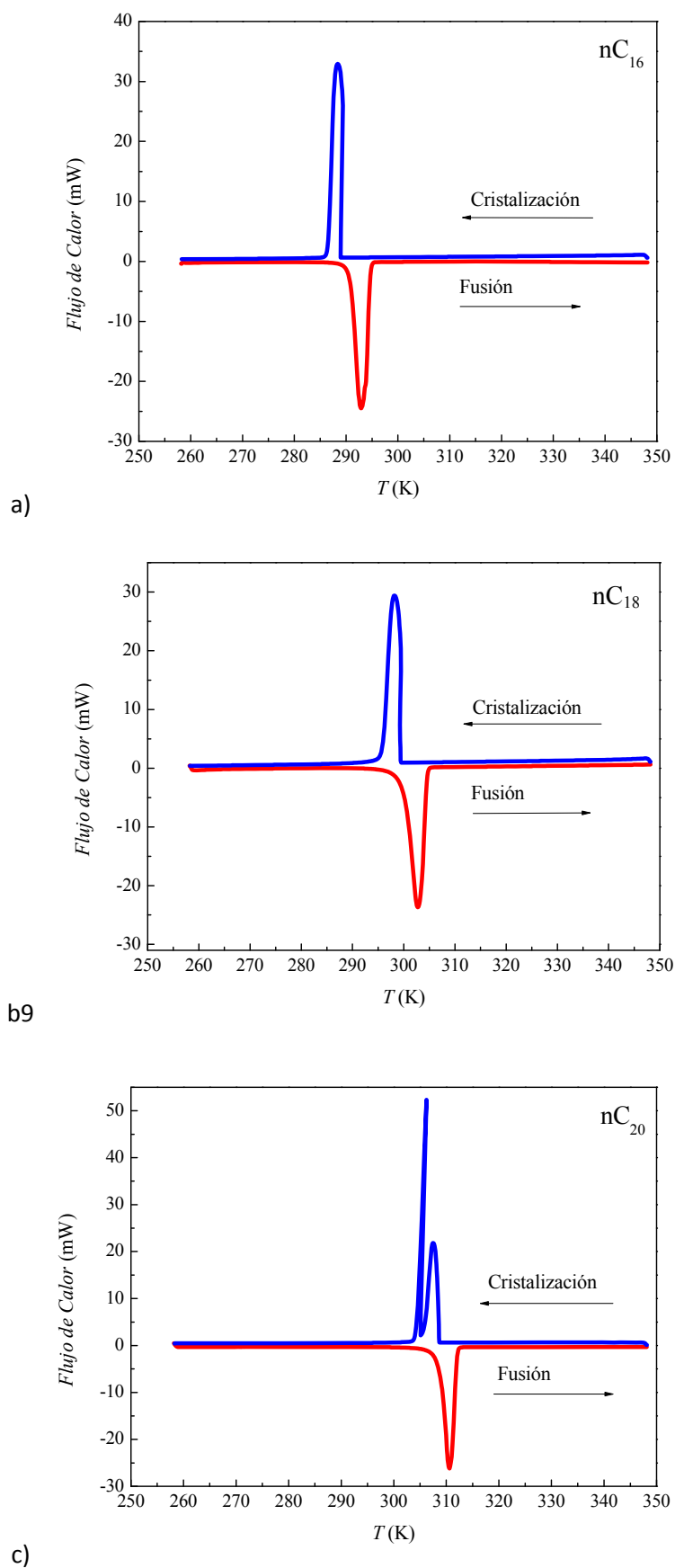


Figura 4.1. Termogramas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para: (a) nC_{16} , (b) nC_{18} y (c) nC_{20} . Para el caso del nC_{16} , la masa de la muestra utilizada fue 8.47 mg, para el nC_{18} de 7.1 mg y para el nC_{20} de 9.0 mg.

Para cada uno de los alcanos lineales que se investigan en este Capítulo se obtuvieron dos termogramas, usando dos muestras distintas con masas ligeramente diferentes. La masa de las muestras, dependiendo del material ensayado, varió entre 7-9 mg [1]. En la Figura 4.1 se muestra, como ejemplo, curvas DSC obtenidas para cada material: n-hexadecano (nC_{16}) en el panel superior, n-octadecano (nC_{18}) en el intermedio y n-eicosano (nC_{20}) en el panel inferior. Al igual que en el caso de la Figura 3.12, el número de datos experimentales representados es tan grande que los puntos individuales se confunden en una curva continua. Se observa en la Figura 4.1 que las curvas o termogramas de DSC del nC_{16} y del nC_{18} muestran un único pico, tanto para la curva de calentamiento (fusión) como para la de enfriamiento (cristalización). El pico separa zonas de temperatura alta, en las que la parafina se encuentra en estado líquido, de zonas de temperatura baja, en las que la parafina se encuentra en estado sólido.

En el caso del n-eicosano, y para la curva de cristalización, el cambio de fase parece algo más complejo y exhibe dos picos exotérmicos casi superpuestos [1, 2]. El pico de menos altura corresponde a la transición de fase líquido/sólido (es decir, la cristalización) propiamente dicha. El pico estrecho y alto (llamado pico secundario) podría corresponder a una transición sólido/sólido, es decir, a un cambio estructural en el sólido, como sucede con las parafinas con un número impar de carbonos [3]. (ver Secciones 2.2 y 5.2). Sin embargo, este segundo pico no aparece en el termograma de fusión. Como la cristalización, en general para muchos materiales, está afectada por subenfriamientos (la fusión no) podría ser que el segundo pico observado estuviera asociado a algún tipo de metaestabilidad y que no represente la existencia de una segunda fase sólida termodinámicamente estable. Con los datos que actualmente tenemos, no se puede discriminar entre estas dos opciones. Es de señalar que, para el nC_{20} y con la intención de discriminar entre estas dos opciones mencionadas, se realizaron varios ensayos usando distintas velocidades de enfriamiento entre -2 K/min y -5 K/min. En todos los casos se observó el doble pico. Estudios DSC para la transición de fase del n-eicosano más exhaustivos que los nuestros han sido realizados por Genovese et al. [4], que realizaron ensayos a diferentes velocidades de calentamiento y enfriamiento complementados con microscopía óptica con luz polarizada. Las conclusiones de [4] fueron que la aparición del segundo pico de cristalización depende de la velocidad de enfriamiento, lo que indica que la posible segunda fase sólida es, efectivamente, metaestable. Es obvio que serán necesarios estudios más detallados sobre la cristalización del nC_{20} en el futuro. En particular, el estudio en detalle de una segunda fase sólida, aunque sólo sea metastable, requiere un análisis estructural por XRD, como el que se describe en la Sección 5.4 para los n-alcanos con un número impar de carbonos.

Curvas DSC como las mostradas en la Figura 4.1 han sido sometidas a un análisis cuantitativo para obtener las propiedades termodinámicas de la sustancia correspondiente. Para ese análisis de termogramas se ha utilizado el software STARE, incluido con nuestro equipo experimental, que proporciona valores para las temperaturas y las entalpías de transición. El software identifica los picos en el termograma y calcula líneas de base antes y después de cada pico. Las temperaturas de transición se obtienen a partir de la intersección de la línea de base antes del pico con la recta tangente a media altura en la parte anterior del pico. Las entalpías de transición se obtienen de calcular el área entre el pico y la línea de base (y dividirla por la velocidad de calentamiento/enfriamiento en K/s). Cuando difieren significativamente las líneas de base antes y después del pico puede ser necesario, para la determinación más precisa del área, colocar un escalón a la temperatura del máximo del pico entre las dos líneas de base. Cuando aparecen dos picos muy juntos en el termograma (como sucede en la cristalización del nC_{20}) puede no ser posible calcular una línea base entre ambos. Entonces, no se pueden separar los dos picos y sólo es posible calcular un área conjunta por debajo de ambos. Sí suele ser posible, sin embargo, determinar dos temperaturas de transición. Como se observa en la descripción anterior, el análisis cuantitativo de termogramas es complejo en general, pero todas esas operaciones son automáticamente realizadas por el software STARE.

Tabla 4.1. Temperatura de fusión (T_m), calor de fusión (ΔH_m), temperatura de cristalización (T_c), la temperatura de transición sólido / sólido (T_r) y el calor de cristalización (ΔH_c) de nC_{16} , nC_{18} y nC_{20} determinado a partir de los termogramas del DSC de la Figura 4.1.

n- alcano	Fusión		Cristalización		
	Transición solido/liquido		Transición liquido/solido	Transición solido/solido	
	T_m (K)	ΔH_m (kJ/kg)	T_c (K)	T_r (K)	ΔH_c^a (kJ/kg)
nC_{16}	290.90 ± 0.01	235.13 ± 0.13	289.96 ± 0.16	-	236.89 ± 0.20
nC_{18}	300.22 ± 0.10	243.68 ± 0.01	300.87 ± 0.10	-	244.53 ± 0.14
nC_{20}	308.84 ± 0.15	247.05 ± 0.14	309.27 ± 0.01	305.42 ± 0.10	248.33 ± 0.18

^a Para nC_{20} la entalpía de cambio de fase indicado es el total, sumando el área bajo los dos picos que aparecen en el correspondiente termograma de la Figura 4.1c.

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos del dicho análisis cuantitativo de termogramas DSC, ejemplos de los cuáles se mostraron en la Figura 4.1 para los tres n-alcenos analizados en este capítulo. Del análisis de las curvas de fusión se muestra en la Tabla 4.1 las temperaturas de fusión (T_m) y las correspondientes entalpías (ΔH_m). Del análisis de las curvas de cristalización se muestra en la Tabla 4.1 la temperatura de cristalización (T_c), la temperatura de posible transición sólido/sólido (T_r) para el nC_{20} , y las entalpías de cristalización (ΔH_c). Para el n-eicosano no fue posible determinar entalpías diferentes para cada pico, y se muestra un único valor correspondiente al área total bajo los dos picos. Los valores que se muestran en la Tabla 4.1 son los obtenidos directamente del software STARE, sin ninguna manipulación o corrección extra. Simplemente, se ha realizado la media de los, al menos, dos valores medidos para cada material y se ha consignado como error la correspondiente desviación estándar.

Un examen de los datos contenidos en la Tabla 4.1 muestra que, en general, las T_m son aproximadamente un 5% mayores que las T_c , hecho ampliamente conocido en medidas DSC y normalmente atribuido a subenfriamientos. La existencia de subenfriamientos (que no afectan a las curvas de fusión) es el motivo por el que, en la literatura científica más focalizada en propiedades termofísicas, no se suelen publicar datos obtenidos del análisis de curvas DSC de cristalización. Aun sabiendo eso, aquí hemos preferido mostrarlas por completitud. A pesar de los subenfriamientos. Por otra parte, las diferencias entre entalpías de fusión y cristalización en la Tabla 4.1 no son significativas, lo que indica la reversibilidad del proceso. Para finalizar, se señala que existe un incremento en la T_c y T_m con el aumento del número de carbono en la cadena molecular del n-alceno ($nC_{16} < nC_{18} < nC_{20}$).

Tanto la temperatura como la entalpía de fusión son propiedades de equilibrio y han sido medidas numerosas veces en la literatura científica. Normalmente se reportan como temperaturas termodinámicas de transición de fase las que se obtienen en curvas de fusión, que están libres de fenómenos de subenfriamiento y, de hecho, son más independientes de la velocidad del DSC. Hemos recogido en la Tabla 4.2 valores para T_m y ΔH_m reportados en otros estudios para los tres n-alcenos. Una simple comparación de la Tabla 4.1 con la Tabla 4.2 muestra que los valores reportados en la literatura se encuentran muy cerca de los obtenidos en este estudio, las diferencias son menores del 0.8%. La única excepción son los resultados de Jiang et al. [5], que presentan mayores diferencias con los nuestros: 4.2% y 1.2% para ΔH_m y T_m , respectivamente. En este caso particular, la diferencia se puede atribuir a la mayor velocidad de calentamiento utilizada por ellos (es decir, $10^\circ\text{C}/\text{min}$) quizá demasiado alta para este tipo de medidas por DSC. La dependencia en la velocidad de calentamiento (o enfriamiento) de los valores obtenidos del análisis cuantitativo de termogramas DSC es, desgraciadamente, un aspecto a

veces poco estudiado. En general, los valores obtenidos pueden variar hasta un 5% con la velocidad utilizada, cantidad que indica la precisión de la propia técnica.

Tabla 4.2. Algunos datos recogidos en la literatura para la temperatura de fusión (T_m) y la entalpía de fusión (ΔH_m) de los tres alcanos lineales examinados en este Capítulo.

n-alcano	T_m (K)	ΔH_m (kJ/kg)	Referencia ^a
nC ₁₆	291.25	236	[6]
	289.85	236	[7]
	291.49	235.65	[8]
	291.15	237	[9]
nC ₁₈	301.25	244	[6]
	301.6	242.48	[8]
	301.15	243	[9]
nC ₂₀	310.3 ± 0.1	247.6 ± 0.2	[4]
	309.75	248	[6]
	310.05	247.6	[8]
	310.15	247	[9]
	312.3	237.1	[5]

^aLos datos reportados en [4, 7] se obtuvieron de análisis DSC mientras que los otros datos reportados [5, 6, 8, 9] no especifica ninguna técnica. No se encontraron valores de T_c y ΔH_c de nC₁₆ y nC₁₈. Los únicos valores T_c y ΔH_c disponibles son para el nC₂₀ y estos fueron reportados por Genovese et al. [4].

Aparte de con los datos de la literatura consignados en la Tabla 4.2, nuestras medidas también manifiestan un excelente acuerdo con los datos, más antiguos, que recogen algunas de las bases de datos online más fiables, como el *NIST Chemistry Webbook*⁴⁶. Entre los pocos estudios sobre el doble pico de cristalización del nC₂₀ vale la pena señalar que la T_c para nC₂₀ obtenida por Genovese et al. [4], 308.75 K, es bastante similar a la obtenida en este estudio, mientras que el valor T_r reportado por Genovese et al. [4] es de 307.15 K, un 0.6% mayor que la obtenida en este estudio.

4.2.2 Calores específicos

Como se explicó en la Sección 3.4.1, del análisis de curvas DSC, también se puede obtener el calor específico (c_p). La ecuación correspondiente es la (3.6) que, para beneficio del lector, reproducimos aquí pero con un cambio de nomenclatura más acorde con el talante de este Capítulo. Entonces, del análisis de termogramas DSC se obtiene el calor específico como:

$$c_p = \frac{HF}{mv} \quad (1.77)$$

donde HF es el flujo de calor (ϕ en el Capítulo 3, que es lo que se representa en el eje vertical en la Figura 4.1), v es la velocidad de calentamiento utilizado (β en el Capítulo 3) y m es el peso de la muestra. La ecuación (1.77) sólo es válida para calores sensibles, es decir, cuándo no hay transiciones de fase en el sistema. Por consiguiente, la mayor complicación en la obtención de c_p a partir de aplicar la ecuación (1.77) a calentamientos como los que se mostraron en la Figura 4.1 es la necesidad de excluir las temperaturas que corresponden a los picos de transición de fase [10]. Los valores c_p se pueden obtener por la ecuación (1.77) únicamente en los rangos

⁴⁶ <http://webbook.nist.gov>

de temperatura que aparecen casi constantes "zonas planas" en la Figura 4.1 [10] (ver también la discusión de la Sección 3.4.1).

En principio, se pueden 'eliminar' los picos del termograma usando líneas de base como las que se han utilizado en el apartado anterior para el cálculo de ΔH_m . Sin embargo, para no depender tanto del software STARE, en la evaluación de c_p hemos adoptado un método diferente. Hemos trabajado directamente con el archivo de salida que proporciona el aparato "DSC-1 STAR^e System" que contiene, para cada termograma, columnas con tiempo, temperatura y HF , diferencia de potencia entre la muestra y la referencia (vacía). Importando dicho archivo a un programa genérico de elaboración de gráficos y análisis estadístico (Microcal Origin[®]) se han eliminado los puntos que, visualmente, pertenecen al pico de fusión. El criterio general empleado ha sido eliminar los puntos experimentales en un intervalo de $\pm 15K$ en torno al máximo del pico, aunque se ha ajustado ese intervalo en cada caso, flexibilizándolo si se observan buenos resultados en una representación gráfica. Tras aplicar dicho procedimiento para eliminar los puntos afectados por la transición de fase, se divide el flujo HF por el producto mv , de acuerdo con la ecuación (1.77) y se obtienen las representaciones gráficas que se muestran en la Figura 4.2.

Antes de comentar los resultados obtenidos, se debe mencionar que para la medición del calor específico (c_p) se mantuvo fijo el mismo rango de temperatura 248 a 348 K que en el caso de las temperaturas y entalpías de transición. Sin embargo, se cambió la velocidad de calentamiento a 5K/min. Eso se hizo con la intención de tener una señal mayor en las 'zonas planas' de los termogramas mostrados en la Figura 4.1. La velocidad de 2K/min utilizada en el apartado anterior daba señales muy pequeñas, afectadas por ruido, en esos rangos de temperatura.

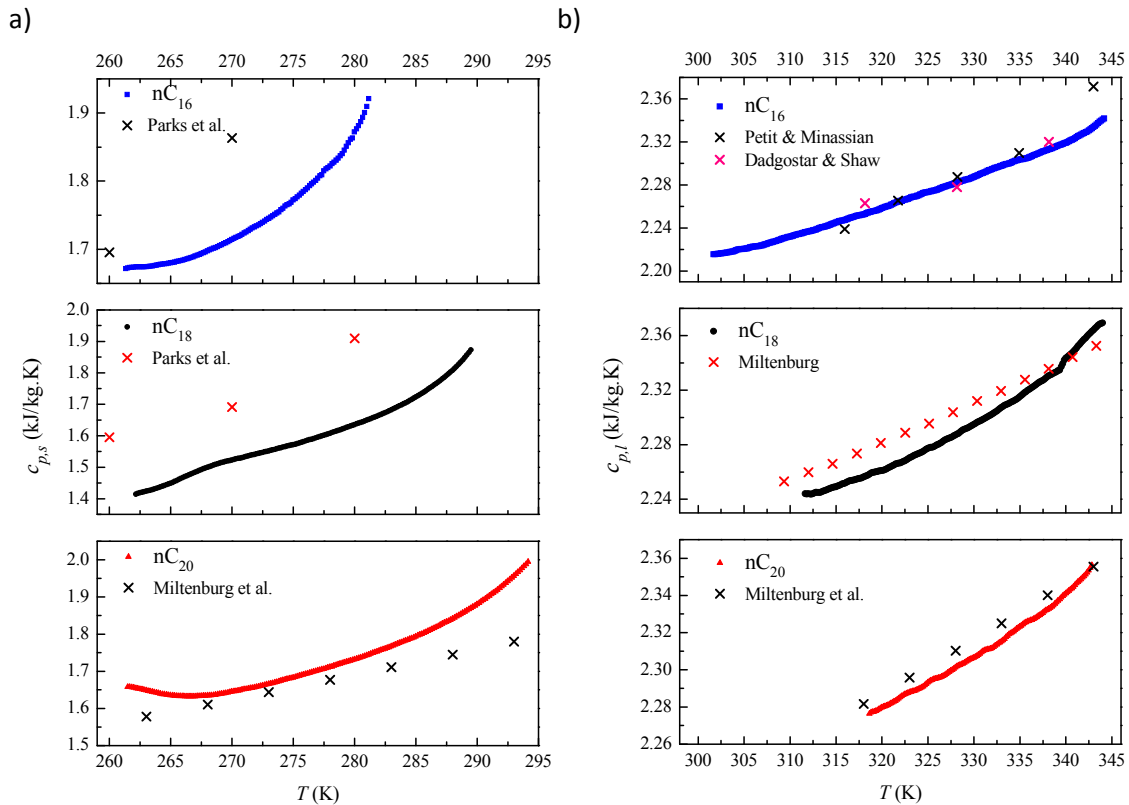


Figura 4.2. Calor específico (c_p) de nC_{16} , nC_{18} y nC_{20} en función de la temperatura. (a) $c_{p,s}$ fase sólida y (b) $c_{p,l}$ fase líquida. Se incluyen, como referencia, medidas de Parks et al. [11], Petit & Minassian [12], Dadgostar & Shaw [13], Miltenburg [14] y Miltenburg et al. [15].

Los valores así obtenidos para c_p se han representado en la Figura 4.2 junto con datos de referencia obtenidos de diversas fuentes de la literatura [11-15], según se indica. Los paneles de la derecha corresponden a datos en la fase líquida y los de la izquierda a la fase sólida. Al igual que sucedía con los termogramas, el número de datos experimentales representados es tan alto que los puntos aparecen en la Figura 4.2 como líneas gruesas. Se observa que el procedimiento de eliminación de los picos de transición de fase es, en general, satisfactorio, aunque en algunos casos, particularmente en la fase sólida, parece que aún queda alguna marca residual. También se observa, tanto al principio como al final del calentamiento, pequeñas irregularidades que parecen un efecto instrumental, relacionado con el tiempo que requiere el instrumento para comenzar y terminar la rampa de temperatura. A pesar de que esas curvaturas iniciales y finales no sean, probablemente, reales hemos preferido mantenerlas en el análisis. A este respecto, debe tenerse en cuenta lo que ya se ha explicado en la Sección 3.4.1 sobre la precisión de las medidas de c_p por DSC y que un calorímetro adiabático es generalmente preferible.

Se observa en nuestros datos de la Figura 4.2 un aumento de c_p de los tres n-alcanos con la temperatura en ambas fases sólida y líquida. La diferencia entre los datos c_p obtenidos en este estudio y los de la literatura son, en fase líquida, menores que 1.61%, 0.91% y 0.36% para nC_{16} , nC_{18} , nC_{20} , respectivamente [12-15]. Esas diferencias se consideran aceptables y compatibles con la precisión que tienen nuestras medidas. Para la fase sólida se deducen de la Figura 4.2 mayores diferencias, de hasta un 8.58%, 16.58% y 9.26% para nC_{16} , nC_{18} y nC_{20} , respectivamente [11, 15]. Estas diferencias se puede atribuir a las distintas técnicas de medición utilizadas [1]. Los datos de la literatura para nC_{16} y nC_{18} se obtuvieron utilizando un calorímetro aneroide [11] mientras que para nC_{20} se utilizó un calorímetro adiabático [15].

Tabla 4.3. Los parámetros a, b, c, d y e obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales de c_p (kJ / kg.K) de la Ec. (1.78) en función de la temperatura T (K) de los n-alcanos en fases sólida y líquida. No se indican las dimensiones de los parámetros, que son las adecuadas para que, al sustituir en (1.78) T en K se obtenga c_p en las unidades de kJ / kg.K. Con los parámetros reportados, los datos experimentales medidos están representados dentro de $\pm 2\%$, es decir alrededor de la incertidumbre estimada de los propios datos.

Sólido					
n-alcano	a	b	c	d	e
nC_{16}	$2.698 \cdot 10^{-6}$	$-2.909 \cdot 10^{-3}$	1.177	-211.566	$1.427 \cdot 10^{+4}$
nC_{18}	$8.804 \cdot 10^{-7}$	$-9.390 \cdot 10^{-4}$	0.375	-66.573	$4.425 \cdot 10^{+3}$
nC_{20}	$1.048 \cdot 10^{-6}$	$-1.165 \cdot 10^{-3}$	0.485	-89.957	$6.254 \cdot 10^{+3}$
Líquido					
nC_{16}	$6.017 \cdot 10^{-8}$	$-7.778 \cdot 10^{-5}$	$3.770 \cdot 10^{-2}$	-8.118	657.233
nC_{18}	$1.698 \cdot 10^{-7}$	$-2.229 \cdot 10^{-4}$	$1.098 \cdot 10^{-1}$	-24.026	$1.975 \cdot 10^{+3}$
nC_{20}	$3.192 \cdot 10^{-7}$	$-4.188 \cdot 10^{-4}$	0.206	-45.041	$3.694 \cdot 10^{+3}$

Para reportar los datos representados en la Figura 4.2 de forma numérica compacta, se ha procedido a representarlos mediante una ecuación polinómica de cuarto grado:

$$c_p = aT^4 + bT^3 + cT^2 + dT + e \quad (1.78)$$

donde los parámetros $a \dots e$ son constantes con las dimensiones adecuadas que se obtendrán por ajuste de los datos experimentales de la Figura 4.2 a la ecuación (1.78). Puede parecer en principio un poco exagerado utilizar hasta cinco parámetros, cuando además es posible que los datos de la Figura 4.2 estén afectados por artificios no-reales, relacionados con el principio y el final de la rampa de temperatura, así como por colas de los picos que, quizá, no están completamente eliminadas. En cualquier caso, se ha visto necesario utilizar todos esos parámetros

para que las curvas (1.78) reproduzcan los datos mostrados en la figura dentro de $\pm 2\%$, que es la incertidumbre que asociamos, en principio, a los datos experimentales de c_p . En cualquier caso, debe tenerse aquí en cuenta los comentarios generales del Capítulo 3 sobre la precisión de las medidas de c_p por DSC.

La Tabla 4.3 resume los coeficientes de ajuste de los valores de c_p a las curvas dadas por la ecuación (1.78). Por simplicidad, no se han indicado en la Tabla las unidades de cada uno de los parámetros, que son las adecuadas para que, cuando se sustituye la temperatura en (1.78) en Kelvin, se obtenga de dicha ecuación c_p en kJ/kg K.

4.2.3 Almacenamiento de energía. Entalpía.

Un importante parámetro de ingeniería que describe la capacidad de TES de un n-alcano es su almacenamiento de energía térmica acumulada. Esto se define como la energía térmica almacenada en un n-alcano al elevar su temperatura a partir de una temperatura de referencia a

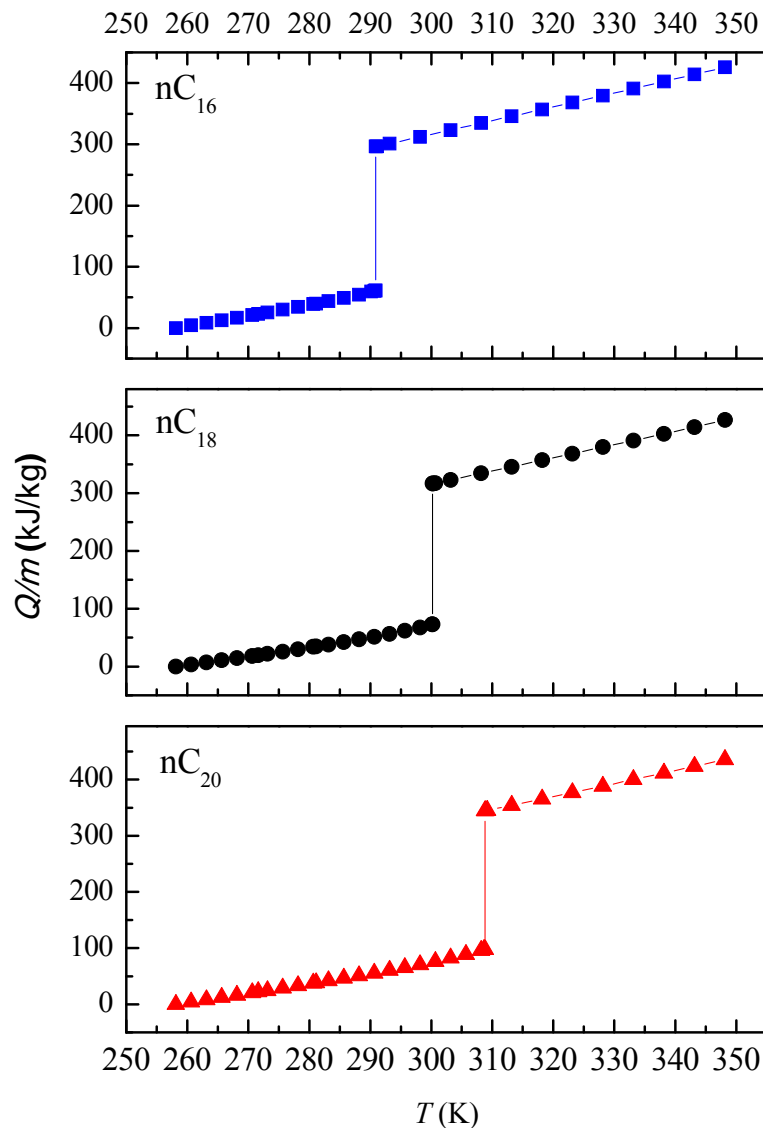


Figura 4.3. Variación del calor acumulativo almacenado en nC_{16} , nC_{18} y nC_{20} (entalpía específica) como función de la temperatura en el intervalo desde 257 K hasta 348 K.

una temperatura más alta [1]. Cuando se habla en ingeniería de este calor acumulado se incluye implícitamente que dicha acumulación es a presión constante (atmosférica). Por consiguiente, desde un punto de vista termodinámico esta energía térmica acumulada coincide con la diferencia de entalpía ΔH entre las dos temperaturas. Entonces, la energía térmica almacenada por unidad de masa (Q/m) o la diferencia de entalpía específica (Δh) del n-alcano se puede calcular en un calentamiento hasta 348.15 K con una temperatura de referencia de 258.15 K utilizando la siguiente ecuación:

$$\Delta h = \frac{Q}{m} = \int_{T_1}^{T_m} c_{p,s} dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_2} c_{p,l} dT \quad (1.79)$$

donde m es la masa de la n-alcano, ΔH_m es su calor latente de fusión (por unidad de masa), T_1 es la temperatura inicial, T_2 es la temperatura final, $c_{p,s}$ y $c_{p,l}$ son los calores específicos de los n-alcenos para las fases sólida y líquida, respectivamente. El primer término de la ecuación anterior representa el calor sensible de la fase sólida del n-alcano, el segundo término es la entalpía de cambio de fase de fusión, y el tercer término es el calor sensible de la fase líquida del n-alcano.

Para ilustrar gráficamente la capacidad de acumulación de energía en un PCM se suelen presentar gráficas como las de la Figura 4.3, que muestra el calor acumulado almacenado por cada n-alcano como una función de la temperatura. Los datos que se muestran en la Figura 4.3 han sido obtenidos integrando numéricamente la ecuación (1.79) a partir de las medidas experimentales DSC. Para los calores específicos del sólido y del líquido se ha usado la ecuación (1.78) con los coeficientes de la Tabla 4.3, para las entalpías de transición los datos de la Tabla 4.1. Un examen de los datos de la Figura 4.3 muestra, como ejemplo, que para un incremento de temperatura desde 273.15 K hasta 348.15 K, el calor acumulado almacenado para nC16, nC18 y nC20 son 400.5, 404.4 y 410.6 kJ/kg respectivamente. Es interesante comparar estas cifras con el calor acumulado total en el caso del agua que, para el mismo incremento de temperatura es de 313.5 kJ/kg. El valor de calor acumulado obtenido para el nC18 es sólo ligeramente mayor que el de nC16 debido a la $c_{p,s}$ inferior, como se presentó en la Figura 4.2. Hay que señalar que la contribución de calor sensible al calor almacenado se debe tener en cuenta para cualquier cálculo de diseño. Se observó que la contribución de la entalpía de cambio de fase almacenado aumentó con el número de carbono en la cadena de n-alcenos (por ejemplo, a partir de 258.15 K a 442.3 K, esta contribución es 60.8%, 63.4% y 64.7% para nC16, nC18 y nC20, respectivamente).

4.3 Densidad de los n-alcenos

Como parte de las medidas auxiliares realizadas, se obtuvo la densidad másica ρ (kg/m^3) de los tres n-alcenos a diferentes temperaturas en fase líquida. Se utilizaron dos aparatos diferentes. Un hidrómetro flotador de Ludwig Schneider, que realiza medidas relativas con respecto al agua y tiene una precisión de $\pm 0.5 \text{ kg/m}^3$. También se usó un densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA 58 de alta precisión, que realiza medidas absolutas con una precisión de $\pm 0.01 \text{ kg/m}^3$. Sin embargo, el rango de temperaturas accesible con el densímetro Anton Paar es menor que en el caso del hidrómetro Ludwig Schneider.

Los resultados cuantitativos obtenidos para la densidad de cada uno de los tres alcanos lineales investigados, a cada temperatura, se hayan recogidos en el Anexo A, donde se presenta la Tabla A1 en la que se distinguen los datos cuantitativos según el aparato utilizado para realizar la medida. Esos mismos resultados se representan gráficamente en la Figura 4.4, junto con datos tomados de la literatura [16-18]. Se puede ver en la Figura 4.4 que estos líquidos no pre-

sentan comportamientos anómalos, y que se observa una disminución gradual de la densidad de los tres n-alcenos con el aumento de la temperatura. Por otra parte, también se deduce de la Figura 4.4 que la densidad es mayor para el n-alceno que tiene un mayor número de carbonos. También se observó una buena concordancia entre los datos medidos en este trabajo y la literatura [16-18] (las diferencias máximas registradas fueron 0.20% para nC_{16} , 0.05% para nC_{18} y 0.25% para el nC_{20}). Es conocido que la densidad es una de las propiedades termodinámicas que se pueden medir con mayor precisión y repetitividad.

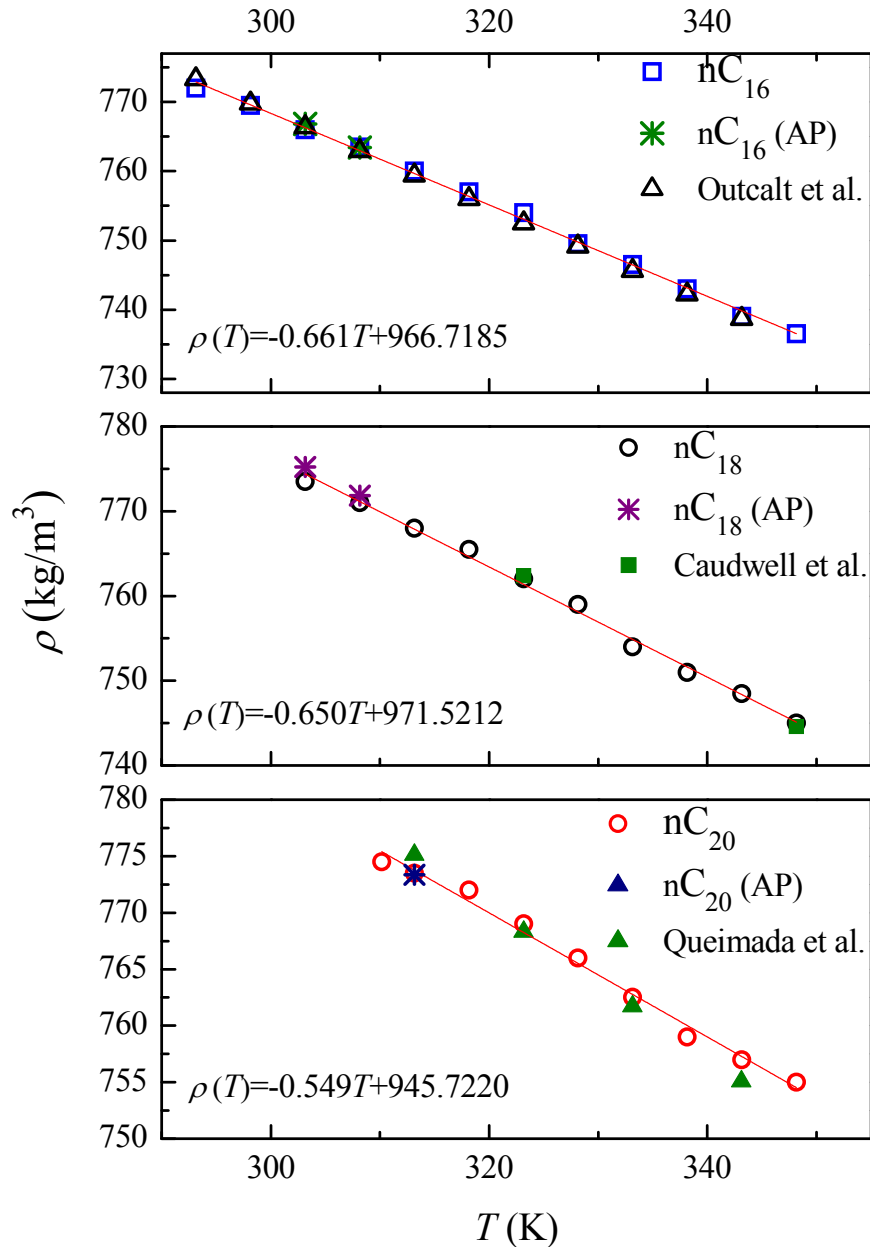


Figura 4.4. Densidad (ρ) de nC_{16} , nC_{18} y nC_{20} como una función de la temperatura en fase líquida. (AP) son los datos medidos con el densímetro Anton Paar. Se han añadido datos de la literatura según se indica. Las líneas rectas representan el ajuste a la ecuación (1.80) de los datos obtenidos con el hidrómetro. Se incluyen, como referencia, medidas de Outcalt et al. [16], Caudwell et al. [17] y Queimada et al. [18].

En los tres casos investigados, y con la precisión limitada que ofrecen las medidas con el hidrómetro, se observa que la densidad de los líquidos en función de la temperatura está bien representada por una relación lineal, es decir:

$$\rho = \rho_0 - b(T - 273.15) \quad (1.80)$$

donde T representa la temperatura en K. Se han realizado ajustes lineales a la expresión (1.80) de los datos del Anexo A obtenidos con el hidrómetro en todo el rango de temperatura. De dicho ajuste se han obtenido los parámetros ρ_0 y b , cuyos valores aparecen recogidos en la propia Figura 4.4⁴⁷. Las rectas correspondientes también se han añadido, en cada caso, a los datos de la Figura 4.4. Puede observarse como los ajustes según (1.80) representan los puntos experimentales dentro de la precisión que se les atribuye. También las medidas más precisas realizadas con el densímetro Anton Paar resultan congruentes con las rectas obtenidas del ajuste a (1.80).

4.4 Curvas de fusión y cristalización

Antes de comenzar la descripción de las medidas de la conductividad térmica vamos por último a describir ahora una serie de medidas de baja precisión de las temperaturas de fusión, que se realizaron para complementar las medidas DSC de la Sección 4.1.

Tabla 4.4. Medidas cualitativas de baja precisión de la temperatura de fusión. Rangos de temperatura obtenidos y estimaciones del tiempo que se tarda en la fusión y la cristalización. En diferentes filas se muestran cada una de las muestras ensayadas: nC₁₆, nC₁₈ y nC₂₀.

n-alcano	Fusión	
	Tiempo fusión (min)	Rango temperatura (K)
nC ₁₆	24	289.91 - 292.78
nC ₁₈	24	298.67 - 302.35
nC ₂₀	22	307.68 - 310.45
n-alcano	Cristalización	
	Tiempo fusión (min)	Rango temperatura (K)
nC ₁₆	19	292,05 - 289,30
nC ₁₈	19	298,43 - 302,16
nC ₂₀	16	308,33 - 310,49
	13	297,29 - 298,81

Dichas medidas de baja precisión se obtuvieron monitorizando la variación de la temperatura de los n-alcanos en función del tiempo cuando un tubo de ensayo lleno de muestra es colocado dentro de un baño termostático (Lauda ECO RE630) en el cual se puede programar una rampa de calentamiento/enfriamiento. Para estos experimentos la tasa de calentamiento / enfriamiento aplicado se fijó a 0.2°C/min. La muestra se funde primero y luego se introduce en el tubo de vidrio que tiene un diámetro interno de 4 cm y una altura de 32 cm. El volumen de las muestras es la misma para todos los n-alcanos (350 ml). Puede observarse que dicho volumen es bastante grande, por lo que no se puede asegurar la homogeneidad de temperatura en la muestra, al contrario que con las medidas DSC de la sección 4.1, para las que el tamaño de la muestra es muy pequeño (del orden de mg) lo que hace más sencilla la homogeneidad de temperaturas. Para medir las curvas de fusión y cristalización de esta Sección se colocó en el

⁴⁷ Las unidades son las correctas para que, sustituyendo T por la temperatura en K, se obtenga ρ en kg/m³.

interior del tubo de vidrio que contiene la muestra un termómetro de resistencia de platino (Pt) calibrado (termómetro de Precisión F250-MK2, Automatic Systems Laboratories Ltd). El termómetro de platino (Pt) se interconecta a un ordenador que tiene un código escrito que permita el registro de la temperatura cada 4 min y controlar el experimento. Estas pruebas permiten localizar las temperaturas de cambio de fase, aunque con baja precisión, y comparar su correspondiente tiempo, que nos da una idea de la entalpía de fusión⁴⁸. También estos ensayos proporcionan información adicional sobre una posible transición de fase metaestable en la cristalización del nC₂₀.

La Figura 4.5 presenta las curvas de la variación de las temperaturas de fusión y cristalización con el tiempo para los tres n-alcenos. El tiempo de fusión fue estimado a partir de las curvas de temperatura como el tiempo correspondiente a una temperatura constante del n-alceno según el buen juicio del observador. Quizá la observación más interesante está en las curvas de cristalización de la Figura 4.5b, donde se observan dos picos claramente diferenciados en el caso del nC₂₀, que no se presentan en los otros materiales ni en las curvas de fusión. Ello nos indica la posible existencia de una segunda fase sólida metaestable, como se había ya observado en los termogramas DSC.

Como ya se ha indicado, de un análisis de los datos en la Figura 4.5 se obtienen los tiempos de fusión y cristalización y los rangos de temperatura de fusión, que se reportan en la Tabla 4.4 para los tres materiales analizados: nC₁₆, nC₁₈ y nC₂₀. El tiempo que tarda en fundirse la muestra es mayor cuanto es más grande el número de carbonos de los n-alcenos.

Comparando los valores de baja precisión consignados en la Tabla 4.4 para todos los n-alcenos, con los valores, más precisos, de las temperaturas de T_m y T_c determinados a partir de curvas de DSC y mostrados en la Tabla 4.1, se observa que los datos DSC se encuentran dentro de los rangos de temperatura obtenidos a partir de la Figura 4.5, a excepción de la temperatura de transición sólido/sólido de nC₂₀. A partir del análisis DSC se obtuvo 305.42 K, mientras que el rango de temperatura reportado en la Tabla 4.4 es ligeramente inferior (297.29 a 298.81 K). Como se afirmó por Genovese et al. [4], este resultado puede atribuirse a las diferentes velocidades de solidificación aplicadas que eran 2°C/min en DSC y 0.2°C/min en el baño termostático utilizado para obtener la curva de temperatura de cristalización. Eso, como ya se ha indicado, manifiesta que la segunda fase sólida del n-eicosano es metaestable y sólo se observa en curvas de cristalización. Además, la discrepancia entre los valores obtenidos por DSC y los de esta sección, basados en la observación visual de curvas de temperatura, puede atribuirse a la cantidad de n-alceno usado en cada prueba experimental: 7-9 mg por DSC y aproximadamente 272 g (350 ml) para las pruebas de variación de la temperatura. Como ya se indicó, la estabilidad térmica de una pequeña cantidad es mucho mejor que para una gran volumen de muestra.

⁴⁸ En principio y como las masas son aproximadamente iguales, cuanto mayor sea la entalpía de fusión más tiempo tardará en fundirse. Por supuesto, los detalles son más complicados

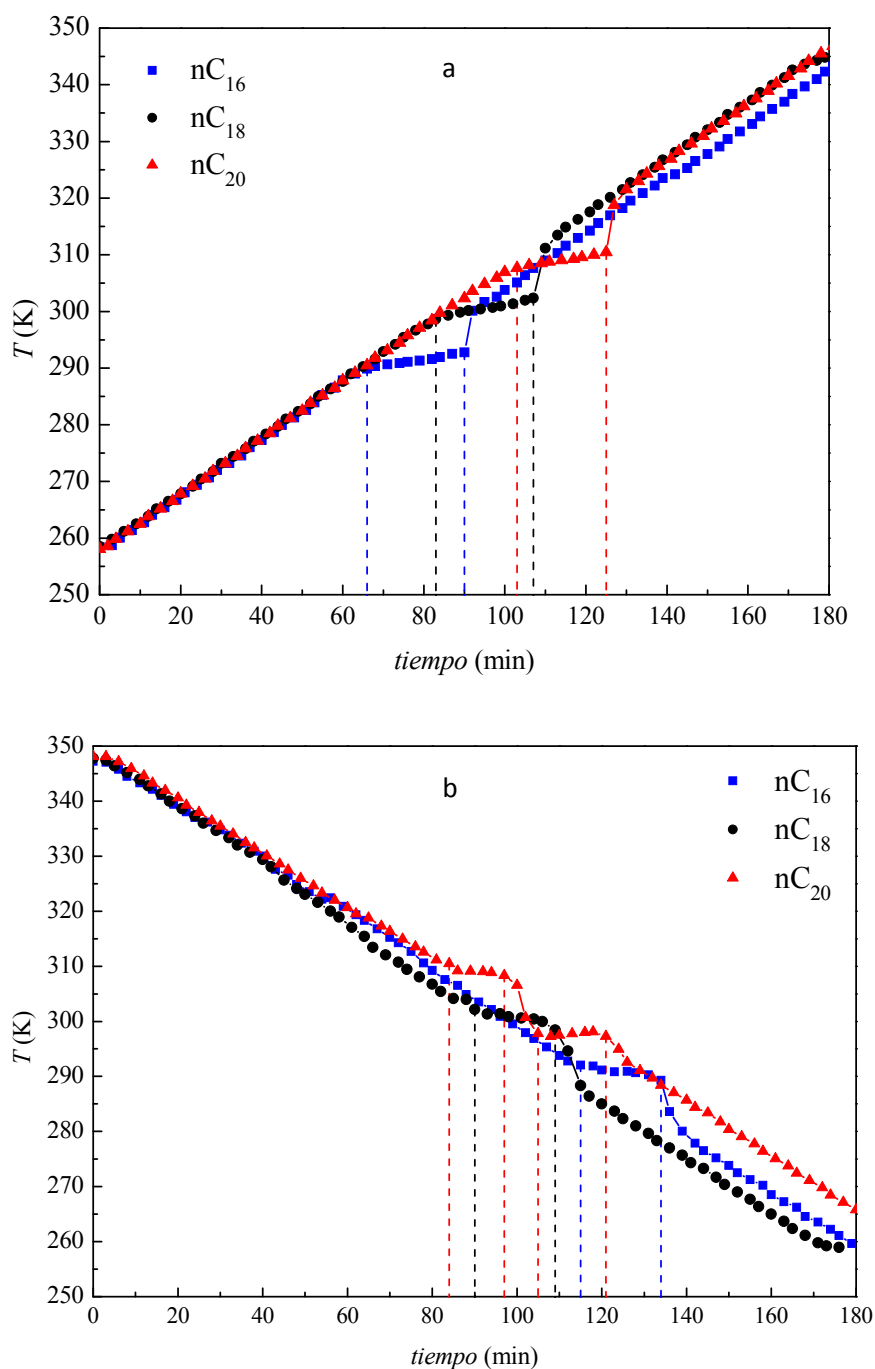


Figura 4.5. (a) Curvas de temperaturas de fusión y (b) Curvas de temperaturas de cristalización para los tres n-alcanos nC_{16} , nC_{18} and nC_{20} . Las líneas de punteadas representan el tiempo de fusión/cristalización y el correspondiente rango de temperatura de fusión, según se obtienen de una estimación visual.

4.5 La conductividad térmica

Pasamos, finalmente, a describir los resultados obtenidos de las medidas de alta precisión de la conductividad térmica del n-hexadecano, n-octadecano y n-eicosano, que es el objetivo principal de este Capítulo. Las conductividades térmicas fueron medidas con el método del hilo caliente transitorio. El fundamento teórico del método fue presentado en el Capítulo 1, mientras que una descripción detallada de nuestro dispositivo experimental y del método de análisis de datos se presentó en el Capítulo 3. Simplemente recordaremos aquí que para las medi-

das se utilizaron dos hilos distintos de platino (Pt), rectos y en posición vertical, de $50 \pm 0,001$ μm de diámetro y longitudes en torno a 20 cm.

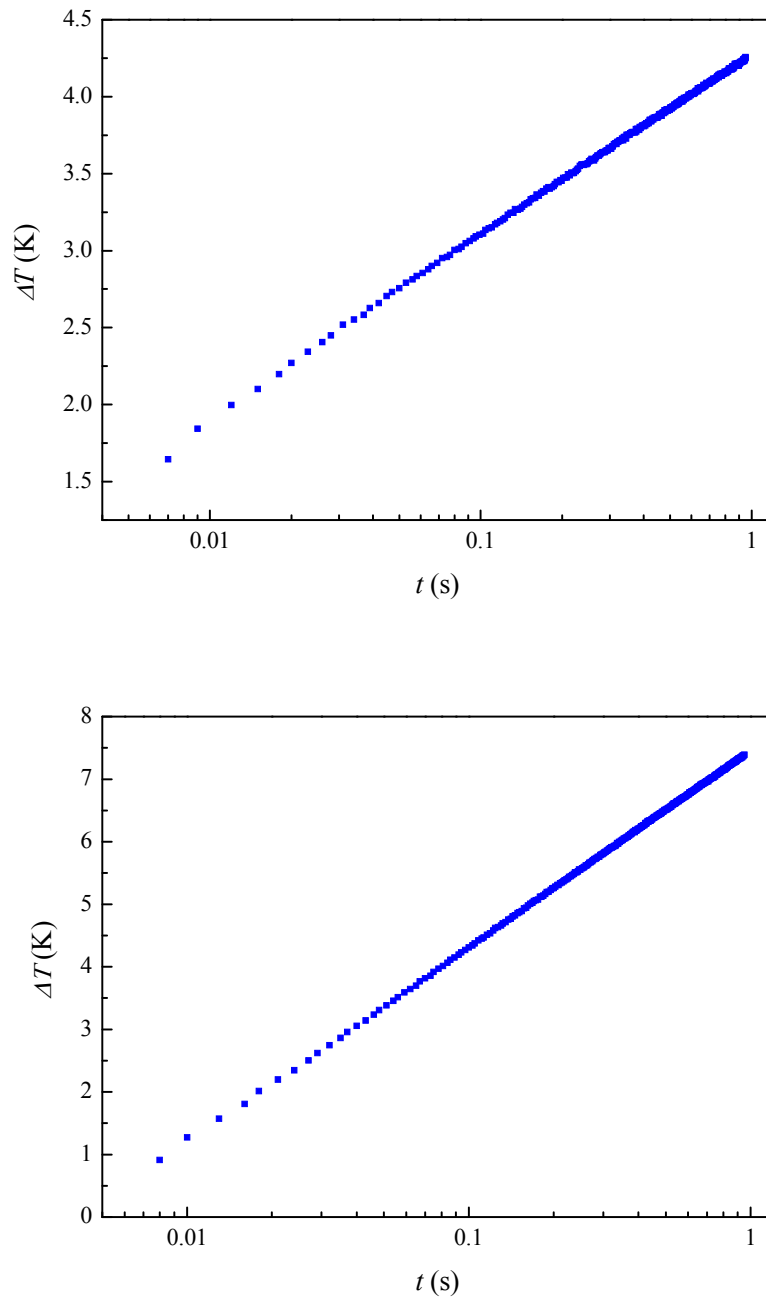


Figura 4.6. Ejemplo de curva de calentamiento del hilo Platino (Pt) presentando el incremento de la temperatura del hilo como una función del tiempo para el $n\text{C}_{20}$. La curvas de arriba corresponde a una temperatura inicial de 10°C (con la muestra en fase sólida). La curva de abajo corresponde a una temperatura inicial de 40°C (con la muestra en fase líquida). La intensidad utilizada en estas mediciones es $I = 200$ mA.

Las medidas para el n-hexadecano se realizaron con el hilo H1 del Capítulo 3 durante los meses de octubre y noviembre de 2012. Como se indicó en el Capítulo 3 se midieron 30 valores distintos para la temperatura de control del baño, desde 258.5 K hasta 290.65 K en intervalos de 2.5 K. A cada una de esas temperaturas se realizaron medidas de λ al menos dos veces, aunque, por ejemplo, la temperatura de 288.15 K se midió hasta en tres ocasiones. Como ejemplo, podemos mencionar que en una de las medidas a la temperatura de 313.15 K constó de hasta

225 calentamientos individuales del hilo, siguiendo el protocolo habitual de ir variando la corriente eléctrica de un calentamiento individual al siguiente en pasos de 20 mA (desde 150 mA hasta 270 mA). Dependiendo de la temperatura de trabajo, la muestra de nC_{16} en el interior de la célula de medida se encontraba en estado sólido o líquido. En todos los casos que hubo que congelar la muestra, se programó en el termostato que controla la temperatura de la celda una rampa suave alrededor de la temperatura de fusión, para que el cambio de fase fuese lo más controlado posible. Se tuvo precaución para que, debido a las variaciones de volumen asociadas a la solidificación, no quedasen burbujas, espacios vacíos o parte del hilo al descubierto.

En el caso del n-octadecano, las medidas también se realizaron con el hilo H1 del Capítulo 3, en este caso desde noviembre-diciembre de 2012 a enero de 2013. Tanto el rango de temperaturas y corrientes eléctricas empleadas fue similar al caso del nC_{16} . En el caso del nC_{18} , como la temperatura de fusión es algo mayor, se realizaron más medidas en estado sólido que en el caso del nC_{16} .

En el caso del n-eicosano, las medidas también se realizaron con el hilo H1 del Capítulo 3, en este caso desde febrero a marzo de 2013. Tanto el rango de temperaturas y corrientes eléctricas empleadas fue similar a los casos anteriores del nC_{16} o el nC_{18} . Como la temperatura de fusión del n-eicosano es algo mayor, se realizaron más medidas en estado sólido que en las otras parafinas.

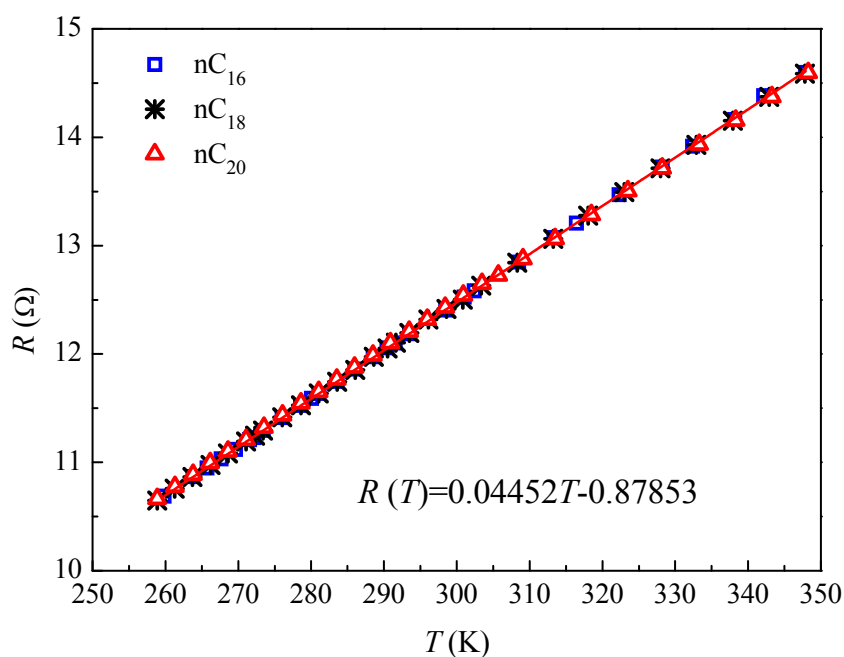


Figura 4.7. Resistencia eléctrica (R) del hilo de platino (Pt) utilizado en función de la temperatura (T) para cuando estaba sumergido en nC_{16} , nC_{18} y nC_{20} , según se indica.

En la Figura 4.6 se presentan varios ejemplos de curvas de calentamiento individuales (ΔT , Int). Estas curvas son similares a las de la Figura 3.6, pero aquí se ha preferido restar a las medidas directas de diferencia de potencial el producto IR_0 y dividir el resultado por m , la pendiente de la recta $R(T)$. Cada gráfica de la Figura 4.6 presenta 350 medidas individuales, adquiridas entre 7 ms y 949 ms después de poner en marcha la fuente de intensidad. Se muestran resultados para los tres n-alcanos, con temperaturas iniciales de 10°C (izquierda) y 40°C (derecha). En todos los casos representados la intensidad fue $I = 200$ mA. Las medidas a 10°C corresponden a los n-alcanos en estado sólido, mientras que las medidas a 40°C corresponden a los n-alcanos

en estado líquido. Las líneas continuas en la Figura 4.6 representan el ajuste a las Ecs. (1.34) o (1.37) (Capítulo 1) de los puntos experimentales medidos cuando se ha alcanzado el régimen asintótico a tiempos largos. Para asegurar que efectivamente se ha alcanzado este régimen no se han tenido en cuenta en el ajuste los primeros 150 puntos, lo que corresponde a empezar el ajuste en 40 ms después de encender la fuente. Además, para evitar utilizar puntos que pudieran estar afectados por la convección, tampoco se han utilizado en los ajustes los 10 últimos puntos adquiridos, lo que corresponde a terminar en 925 ms. El utilizar 925 ms como tiempo máximo de medida es congruente con los resultados que, del análisis de la aparición de convección, se presentaron en la Sección 3.2. De hecho, cabe destacar que no se observan desviaciones a tiempos largos de los datos registrados a las líneas de ajuste, lo que demuestra que las medidas en estado líquido están efectivamente libres de convección [1, 2].

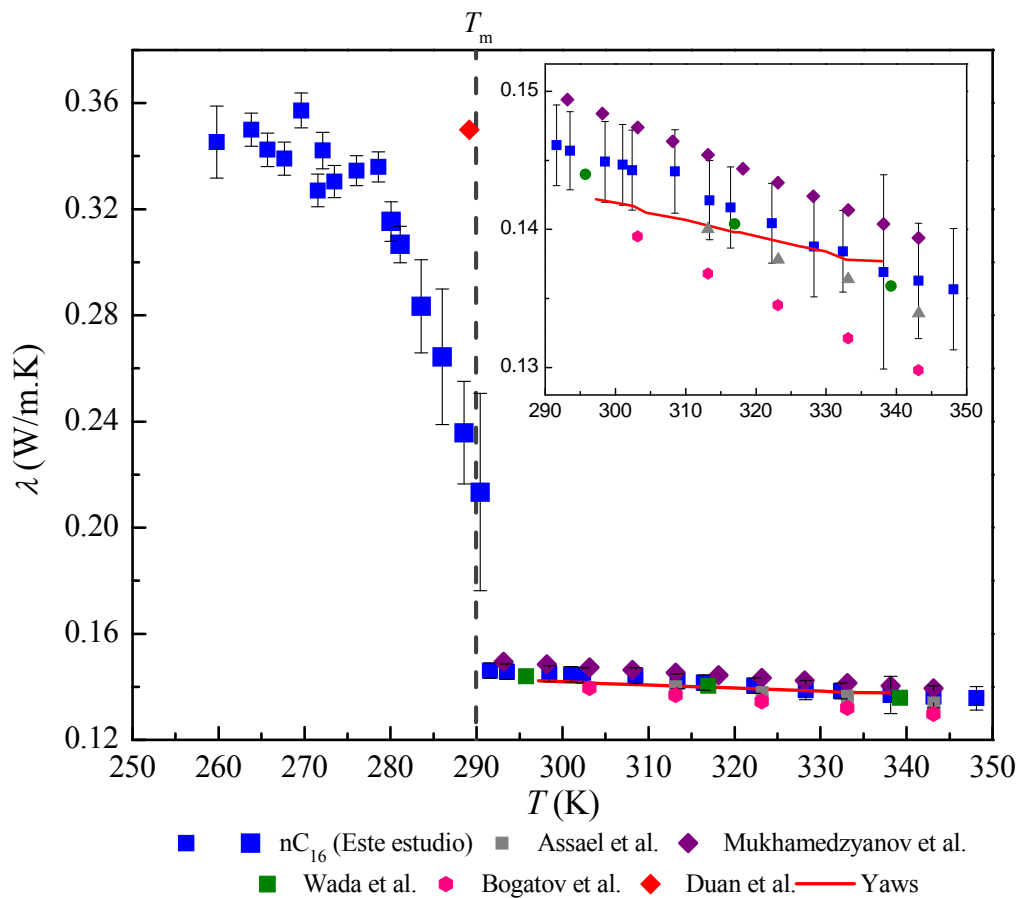


Figura 4.8. La conductividad térmica (λ) en función de la temperatura T para las fases sólida y líquida del n-hexadecano, junto con datos de la literatura, según se indica. La línea vertical indica T_m obtenida por DSC, ver Tabla 4.1. La gráfica auxiliar muestra una ampliación de los datos en fase líquida. Los datos para λ en fase sólida cerca de la temperatura de transición (presentados como símbolos vacíos) se ven afectados por la entalpía de cambio de fase y no son válidos. Se incluyen, como referencia, medidas de Assael et al. [19], Mukhamedzyanov et al. [20], Wada et al. [21], Bogatov et al. [22], Duan et al. [23], así como la correlación propuesta por Yaws [24].

Como ya se indicó, para cada muestra de n-alcenos, se realizaron al menos dos series de mediciones, una de menor a mayor temperatura y la segunda de mayor a menor temperatura. La resistencia eléctrica R_0 del hilo antes de iniciar el calentamiento se ha registrado en todos los casos, para cada temperatura y cada una de las tres muestras analizadas, tanto si el material estaba en fase sólida o líquida. Promediando, para cada temperatura y para cada muestra se obtiene un valor medio. En la Figura 4.7 se representan gráficamente las resistencias medias R así obtenidas en función de la temperatura (T). Un ajuste lineal de todos los datos mostrados en la Figura 4.7 proporciona una pendiente de $m=0.04452 \text{ } \Omega / \text{K}$, como se indica en la propia

figura. En el Capítulo 3 se realizó un análisis de las propiedades eléctricas del hilo H1 a partir de las medidas previas de calibración con agua y dimetil ftalato (ver Sección 3.3.1) El valor que se obtuvo para la pendiente en ese caso fue $m=0.04350 \Omega /K$ con el hilo sumergido en agua y $m=0.04421 \Omega /K$, con el hilo sumergido en dimetil ftalato. La constancia de su resistencia eléctrica permite comprobar la estabilidad del hilo durante el periodo de mediciones. Además debemos mencionar que no se detectaron diferencias significativas entre las pruebas realizadas con agua y dimetil ftalato al principio de la serie de medidas (descritas en el Capítulo 3) y otras realizadas al finalizar todas las medidas y entre cambio y cambio de n-alcanos.

Para cada muestra y cada temperatura se realizó un análisis estadístico semejante al descrito en la Sección 3.3.3, obteniendo un único valor para la conductividad térmica de la sustancia en ensayo a cada temperatura $\lambda(T)$. Como, los materiales ensayados en este capítulo se midieron, al menos, dos veces a cada temperatura, al final se realizó un promedio de los valores disponibles. Los valores numéricos así obtenidos se reportan en la Tabla B1 del Anexo B. Como error se reporta en dicha tabla la dispersión estadística de las Gaussianas con las que se ha modelado cada histograma (ver Sección 3.3.3), sumando en cuadratura en el caso de hacer promedios entre varios valores disponibles para $\lambda(T)$. Por consiguiente, los valores de incertidumbre consignados en la Tabla B1 del Anexo B representan sólo el **error aleatorio** o estocástico. Los errores sistemáticos, estimados en alrededor de un $\pm 3\%$ en la Sección 1.3, deben ser tenidos en cuenta aparte. Mención aparte merecen los puntos experimentales que están afectados por el calor de fusión. Como se indicó en la Sección 1.3 la teoría del THW que usamos supone que toda la energía eléctrica disipada en el hilo pasa al medio que lo rodea por conducción. Obviamente, eso no será cierto para medidas cuya temperatura inicial esté justo por debajo de la de fusión, ya que parte del calor disipado en el hilo se irá en calor latente. En nuestro caso, como se mostró en la Figura 4.6, el calentamiento típico del hilo es del orden de unos cuantos K. Un análisis más detallado concluye que las medidas realizadas a temperaturas iniciales en el rango de 10 K por debajo de la temperatura de fusión estarán afectadas por el fenómeno de la entalpía de cambio de fase.

De todas formas, en este Capítulo, hemos procedido al análisis de todas las temperaturas experimentales medidas, aún a sabiendas de que algunas de las medidas estarán afectadas por la entalpía de cambio de fase y, por tanto, serán poco fiables. Por referencia esos puntos poco fiables se incluirán, a continuación, en la presentación gráfica de los resultados. Sin embargo, en la Tabla B1 del Anexo B se ha preferido no incluir esos puntos, pero sí se ha distinguido con una línea más gruesa las medidas obtenidas en estado sólido de las obtenidas en estado líquido.

Los datos consignados en la en la Tabla B1 del Anexo B se muestran gráficamente en la Figura 4.8 para el n-hexadecano, en la Figura 4.9 para el n-octadecano y en la Figura 4.10 para el n-eicosano. Se representa, en cada caso, la conductividad térmica (λ) del nC_{16} , nC_{18} y nC_{20} en ambas fases líquida y sólida como una función de la temperatura, junto con los datos de la literatura disponibles [19-30]. Las desviaciones estándar reportadas corresponden de 100 a 445 mediciones de cada temperatura. La incertidumbre indicada para los valores de λ está tomada de en la Tabla B1 del Anexo B y, por consiguiente, corresponde únicamente a los errores aleatorios, a los que habría que añadir una contribución del error sistemático de $\pm 3\%$. En la Figura 4.8 y en la Figura 4.9, además, se han añadido líneas verticales punteadas para representar las correspondientes temperaturas de fusión T_m , medidas por DSC e indicadas en la Tabla 4.1. En la Figura 4.10 para el caso del nC_{20} , se han dibujado dos rayas verticales, para cada una de las 2 temperaturas observadas en cristalización, ver Tabla 4.1. En cualquier caso, las líneas verticales en estas tres figuras separan las mediciones llevadas a cabo en fase sólida de las medidas llevadas a cabo en fase líquida. Para los tres n-alcanos, en las proximidades de la transición de fase sólido/líquido y por debajo de ella, aparecen los puntos afectados por la

entalpía de cambio de fase, para los que se han usado símbolos sin relleno en las representaciones gráficas. Se puede observar que los valores de λ afectados por la entalpía de cambio de fase son más dispersos en comparación con el resto de las medidas. Sin tenerlos en cuenta, las barras de error están entre 0.6% y 2.2% para el nC_{16} , 0.10% y 4.5% para el nC_{18} y 0.3% y 1.2% para el nC_{20} . También puede verse en la Figura 4.8, en la Figura 4.9 y en la Figura 4.10, que los datos de la literatura [19-22, 24-30] están dentro del margen de error en la fase líquida para nC_{16} y nC_{20} , mientras que para nC_{18} en la fase sólida es imposible hacer cualquier comparación debido a que los datos disponibles en la literatura no son suficientes, ver Figura 4.9. Con respecto a los valores de λ obtenidos en fase líquida para el nC_{18} , son consistentes con la correlación propuesta por Yaws [24] y un poco más altos que las datos experimentales de Mustafaev [26] o Rastorguev y Bogatov [27]. Como se informó anteriormente, hay una falta de datos publicados para las fases sólidas de los tres n-alcenos y los valores de λ publicados en fase sólida corresponden a temperaturas muy cercanas a la temperatura de transición (T_m) sin indicación de los correspondientes errores asociados. Por lo general, estos valores de la literatura [19-30] son algo más grandes que las λ obtenidas en este estudio, aunque no consideramos esa diferencia muy significativa.

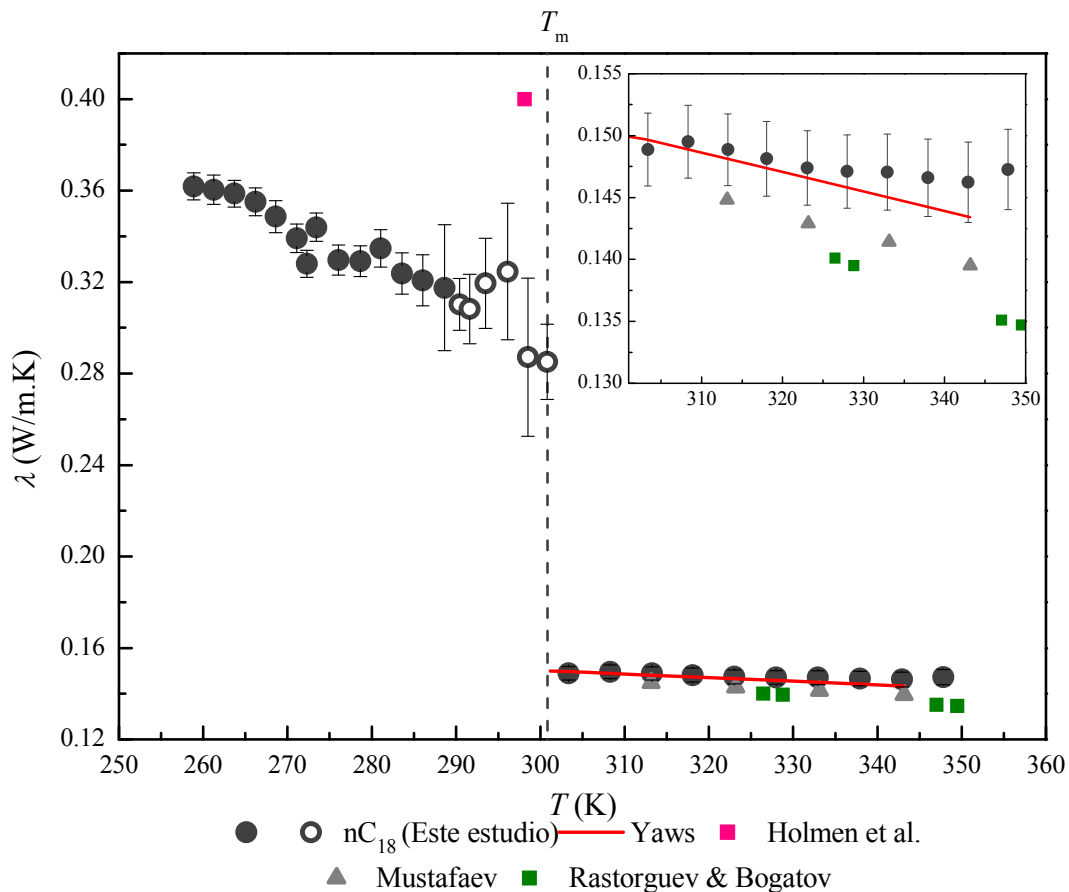


Figura 4.9. La conductividad térmica (λ) en función de la temperatura T para las fases sólida y líquida del n-octadecano, junto con datos de la literatura, según se indica. La línea vertical indica T_m obtenida por DSC, ver Tabla 4.1. La gráfica auxiliar muestra una ampliación de los datos en fase líquida. Los datos para λ en fase sólida cerca de la temperatura de transición (presentados como símbolos vacíos) se ven afectados por la entalpía de cambio de fase y no son válidos. Se incluyen, como referencia, medidas de Holmen et al. [25], Mustafaev [26] y Rastorguev & Bogatov [27], así como la correlación propuesta por Yaws [24].

Se puede observar en la Figura 4.8, en la Figura 4.9 y en la Figura 4.10, que la λ en la fase líquida de los tres n-alcenos disminuye con el aumento de la temperatura. Sin embargo, para el nC_{16} y el nC_{20} en fase sólida se mantiene casi constante, incluso a temperaturas significativa-

mente más bajas que T_m . En la Figura 4.9 para el nC_{18} en fase sólida, se detectó una disminución más clara de λ con el aumento de la temperatura. Es importante destacar que, en los tres casos, se detectó una discontinuidad de salto finito en la λ para T_m , siendo λ mayor en la fase sólida que en la fase líquida, mientras que el salto de λ en la transición de fase sólido/líquido es mayor para el n-alcano que tiene mayor número de átomos de carbono. Esto se atribuye principalmente a la variación de la densidad, típica de la transición de fase de primer orden. De los datos de la Figura 4.8, la Figura 4.9 y la Figura 4.10, podemos estimar que $\Delta\lambda = \lambda_{\text{sólido}} - \lambda_{\text{líquido}}$ es 0.172, 0.182 y 0.263 W/m K para nC_{16} , nC_{18} y nC_{20} , respectivamente.

Finalmente comentaremos que en fase sólida, λ es mayor para el n-alcano que tiene mayor número de carbono en la cadena molecular. En fase líquida, λ es también mayor para el n-alcano con mayor número de átomos de carbono. Se observa una disminución gradual de λ para nC_{16} y nC_{20} en todo rango de temperatura estudiado, mientras que para el nC_{18} en la Figura 4.9, parece que λ adquiere un valor constante en el rango de temperatura más alto, de 333.15 K a 348.15 K. Para nC_{20} ninguna variación λ ha podido ser detectada entre las dos posibles fases sólidas, debido al estrecho margen entre los valores de T_m y T_r , y a que las medidas en esa rango están afectadas por la entalpía de cambio de fase. En cualquier caso, el hecho de que no se manifieste ni una pequeña diferencia añade evidencia a la hipótesis de que una segunda fase sólida sería sólo metastable.

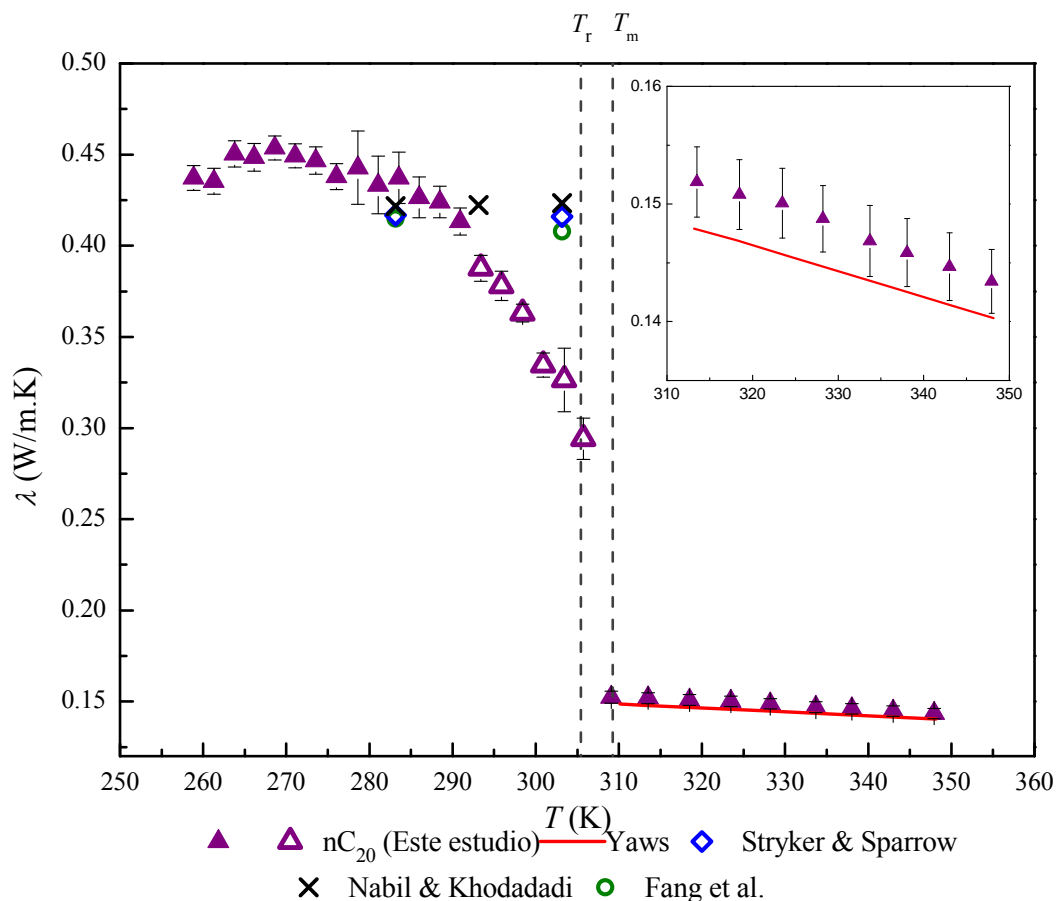


Figura 4.10. La conductividad térmica (λ) en función de la temperatura T para las fases sólida y líquida del n-eicosano, junto con datos de la literatura, según se indica. Las líneas verticales indican las dos temperaturas T_m y T_r obtenidas por DSC, ver Tabla 4.1. La gráfica auxiliar muestra una ampliación de los datos en fase líquida. Los datos para λ en fase sólida cerca de la temperatura de transición (presentados como símbolos vacíos) se ven afectados por la entalpía de cambio de fase y no son válidos. Se incluyen, como referencia, medidas de Stryker Sparrow [28], Nabil & Khodadadi [29], y Fang et al. [30], así como la correlación propuesta por Yaws [24].

Los valores de λ de la literatura para el nC_{16} en fase líquida [19, 21] se desvían sólo el 2.5% de los valores obtenidos en este estudio, ver Figura 4.8. Asimismo, para el nC_{18} y el nC_{20} en fase líquida los valores de λ obtenidos en este estudio están a menos de 2% y 2.9% de la correlación propuesta por Yaws [24] y de los datos experimentales de Stryker y Sparrow [28], respectivamente, ver Figura 4.9 y Figura 4.10.

4.5.1 Difusividad térmica

Como se discutió en el Capítulo 3, el THW es una técnica experimental muy precisa para la medida directa de λ , sin embargo, es inadecuada para la medida de la difusividad térmica α_T . Ello es debido, principalmente, al carácter no-lineal de la Ec. (3.5). Para ilustrar esta deficiencia también hemos determinado la α_T a partir de los ajustes de curvas de calentamiento y aplicando la Ecuación (3.5). Los resultados de dicho análisis se representan en la Figura 4.11, y se comparan con valores alternativos de α_T en la Tabla 4.5. Los datos no válidos adquiridos en fase sólida en un intervalo de 10 K por debajo de T_m se muestran como símbolos sin relleno. Las incertidumbre indicadas para los valores en la Figura 4.11 corresponde únicamente a los errores aleatorios. En la Tabla 4.5, los errores totales (añadiendo un $\pm 3\%$ de error sistemático) se indican junto con los valores obtenidos.

Para el cálculo y propagación de errores se ha supuesto que la correspondiente distribución de probabilidad es simétrica: No existe un cálculo de errores razonable que pueda dar cuenta de los histogramas asimétricos como los mostrados en la Figura 3.11. Como era de esperar, la precisión en los valores de α_T obtenidos por THW es mucho menor que la precisión en λ . Para el nC_{16} y nC_{20} en fase líquida, sólo se detectó una disminución muy ligera de α_T con la temperatura (es decir, 18.0% para nC_{16} y 8.5% para nC_{20} cuando la temperatura se redujo a 348 K) y α_T de nC_{20} es de aproximadamente 15% menor que el de nC_{16} .

Por medio de la técnica de hilo caliente transitoria, Wanatabe y Seong [31] también observaron una disminución gradual de α_T con el aumento de la temperatura de 263 K a 343 K de n-alcanos C_nH_{2n+2} ($n = 5-10$) y prácticamente no se detectó ninguna diferencia entre los valores α_T de estos n-alcanos estudiados que se mantuvieron en el rango $7-8.9 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$. Wanatabe y Seong [31] afirmaron que α_T se mantuvo constante con el número de átomos de carbono de estos n-alcanos y dentro del rango de temperatura estudiado 263-343 K. Morikawa y Hashimoto [32] también reportaron valores mayores con el aumento del número de átomos de carbono para tres alcanos lineales (n-tricosano ($C_{23}H_{48}$), n-tetracosano ($C_{24}H_{50}$) y n-pentacosano ($C_{25}H_{52}$)). Parece que puede haber un aumento de α_T con el número de átomos de carbono n de alcanos lineales.

Se puede observar en la Figura 4.11, un ligero aumento de α_T con la temperatura para nC_{18} en fase líquida. Este resultado se atribuye en parte a la variación insignificante de λ con la temperatura desde 318 hasta 348 K. Es interesante observar que, similar a λ en fase líquida hasta 330 K, un aumento de α_T con el número de átomos de carbono de los n-alcanos se observó en el rango de temperaturas desde 310 hasta 325 K.

Como se puede ver en la Figura 4.11 (como sucedía con la λ) la difusividad α_T de nC_{16} , nC_{18} y nC_{20} en la fase sólida es mayor que la difusividad en la fase líquida, mientras que valores no fiables con mucha dispersión se registraron cerca de la T_m . Comportamientos similares de α_T fueron reportados por Morikawa y Hashimoto [32] para otros n-alcanos: n-tricosano ($C_{23}H_{48}$), n-tetracosano ($C_{24}H_{50}$) y n-pentacosano ($C_{25}H_{52}$), mediante el método de la Fourier Transform Temperature Wave Analysis (FT-TWA). Vale la pena citar que no hay datos de la literatura para la difusividad α_T de los tres n-alcanos considerados en este estudio.

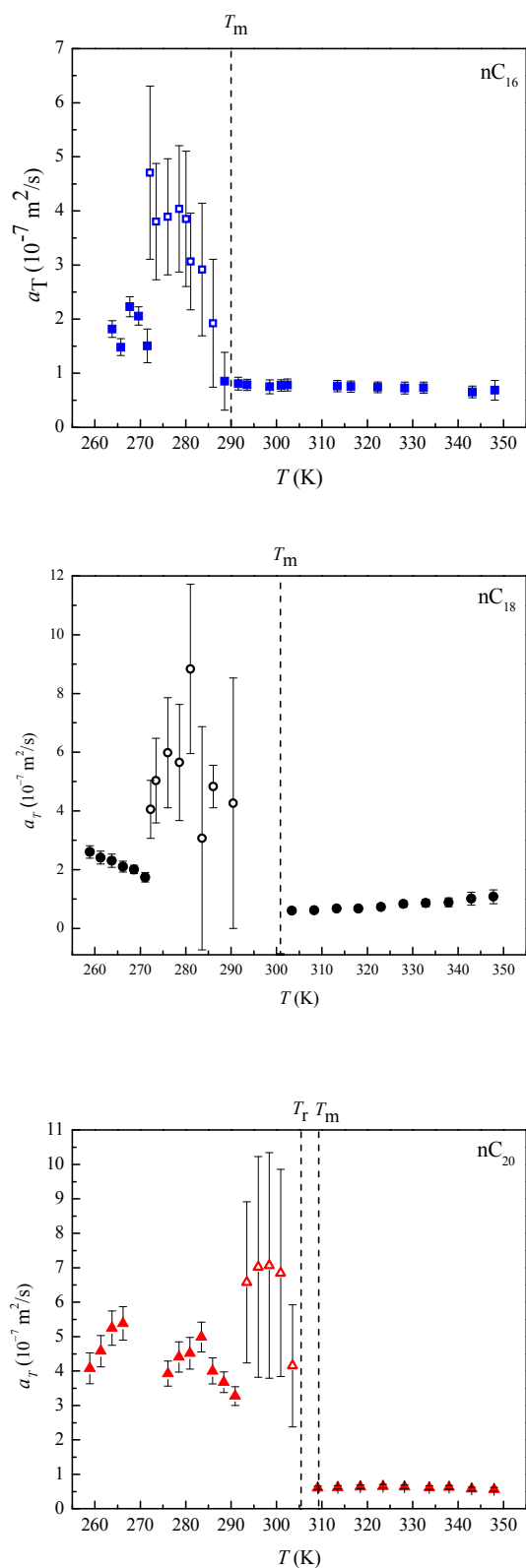


Figura 4.11. Difusividad térmica (a_T) de las fases sólida y líquida como una función de la temperatura (T) de: (a) nC_{16} , (b) nC_{18} y (c) nC_{20} . Los datos medidos (a_T) en fase sólida cerca de la temperatura de transición (presentada como símbolos vacíos) se ven afectados por la entalpía de cambio de fase y no son válidos.

Por otra parte, a_T puede obtenerse de forma indirecta cambiando los valores independientes de λ , c_p y ρ que también hemos obtenido en esta Tesis Doctoral, y aplicando la ecuación (1.10). En base a los valores medidos de λ , c_p y de los tres n-alcanos en fase líquida, a_T se calculó y los resultados se dan en la Tabla 4.5, junto con los valores determinados directamente del análisis de curvas de calentamiento THW a partir de la ecuación (3.5). Puede observarse en la Tabla 4.5 que los valores obtenidos directamente de THW presentan diferencias sistemáticas importantes, de un 17.1% para nC_{16} , de un 31.2% para nC_{18} y de un 29.5% para nC_{20} , con respecto a los valores de a_T calculados a partir de medidas independientes de λ , c_p y ρ , ver Ec. (1.10). Estas diferencias tan grandes son debidas a que, como se discutió en la Sección 3.3.4, la THW no es un método adecuado para la medida de la difusividad térmica.

Tabla 4.5. Algunos en los datos de a_T para nC_{16} , nC_{18} y nC_{20} en fase líquida obtenidos por la técnica de hilo caliente y calculados ($a_T = \lambda/(\rho c_p)$) a partir de las medidas de λ , ρ y c_p en este estudio.

	T (K)	$a_T (10^{-7} \text{ m}^2/\text{s})$	
		Medida por THW	calculado $a_T = \lambda/(\rho c_p)$
nC_{16}	291.58	0.81±0.15	0.85±0.18
	293.53	0.78±0.14	0.85±0.19
	298.49	0.75±0.16	0.85±0.18
	301.02	0.78±0.14	0.85±0.18
	302.39	0.78±0.14	0.85±0.18
	313.37	0.76±0.14	0.84±0.18
	316.41	0.75±0.14	0.83±0.18
	322.28	0.74±0.13	0.82±0.18
	328.26	0.72±0.14	0.81±0.18
	332.40	0.73±0.14	0.81±0.18
	343.14	0.65±0.14	0.79±0.18
	348.10	0.68±0.22	0.78±0.18
nC_{18}	303.36	0.60±0.06	0.85±0.27
	308.318	0.62±0.07	0.86±0.17
	313.24	0.67±0.07	0.86±0.18
	318.05	0.68±0.07	0.86±0.18
	323.019	0.73±0.12	0.85±0.18
	327.96	0.83±0.14	0.85±0.17
	332.911	0.86±0.16	0.84±0.17
	337.92	0.88±0.18	0.84±0.17
	342.90	1.01±0.25	0.83±0.17
	347.81	1.07±0.27	0.82±0.17
nC_{20}	309.10	0.61±0.08	0.86±0.12
	313.50	0.62±0.08	0.86±0.12
	318.48	0.63±0.09	0.86±0.12
	323.48	0.65±0.09	0.85±0.12
	328.20	0.63±0.09	0.84±0.12
	333.69	0.61±0.09	0.83±0.12
	338.04	0.62±0.09	0.82±0.12
	343.00	0.57±0.09	0.81±0.11
	347.94	0.56±0.09	0.79±0.11

4.6 Referencias

- [1] Vélez C, Khayet M, Ortiz de Zárate JM. Temperature-dependent thermal properties of solid/liquid phase change even-numbered n-alkanes: n-Hexadecane, n-octadecane and n-eicosane. *Appl Energy*. 2015;143:383-94.
- [2] Vélez C, Khayet M, Ortiz de Zárate JM. Conductividades térmicas de sistemas con cambio de fase líquido/sólido. In: Troncoso J, Fernandez CM, editors. *La investigación del Grupo Especializado de Termodinámica de las Reales Sociedades Españolas de Física y de Química*. España: RSEF; 2012. p. 121-33.
- [3] Kopsch H. *Thermal Methods in Petroleum Analysis*. New York, NY (USA): VCH Verlagsgesellschaft mbH; 1995.
- [4] Genovese A, Amarasinghe G, Glewis M, Mainwaring D, Shanks RA. Crystallisation, melting, recrystallisation and polymorphism of n-eicosane for application as a phase change material. *Thermochim Acta*. 2006;443:235-44.
- [5] Jiang F, Wang X, Wu D. Design and synthesis of magnetic microcapsules based on n-eicosane core and Fe₃O₄/SiO₂ hybrid shell for dual-functional phase change materials. *Appl Energ*. 2014;134:456-68.
- [6] Himran S, Suwono A, Mansoori GA. Characterization of alkanes and paraffin waxes for application as phase change energy storage medium. *Energy Source*. 1994;16:117-28.
- [7] Zou GL, Tan ZC, Lan XZ, Sun LX, Zhang T. Preparation and characterization of microencapsulated hexadecane used for thermal energy storage. *Chin Chem Lett*. 2004;15:729-32.
- [8] González JA, Zawadzki M, Domanska U. Thermodynamics of mixtures containing polycyclic aromatic hydrocarbons. *J Mol Liq*. 2008;143:134-40.
- [9] Zhang P, Ma ZW, Wang RZ. An overview of phase change material slurries: MPCs and CHS. *Renew Sust Energ Rev*. 2010;14:598-614.
- [10] Vélez C, Ortiz de Zárate JM, Khayet M. Thermal properties of n-pentadecane, n-heptadecane and n-nonadecane in the solid/liquid phase change region. *Int J Therm Sci*. 2015;94:139-46.
- [11] Parks GS, Moore GE, Renquist ML, Naylor BF, McClaine LA, Fujii PS, et al. Thermal data on organic compounds. XXV. Some heat capacity, entropy and free energy data for nine hydrocarbons of high molecular weight. *J Am Chem Soc*. 1949;71:3386-9.
- [12] Petit JC, Minassian LT. Measurements of $(dv/dt)_P$, $(dv/dp)_T$, and $(dh/dt)_P$ by flux calorimetry. *J Chem Thermodynamics*. 1974;6:1139-52.
- [13] Dadgostar N, Shaw JM. A predictive correlation for the constant-pressure specific heat capacity of pure and ill-defined liquid hydrocarbons. *Fluid Phase Equilib*. 2012;313:211-26.
- [14] van.Miltenburg JC. Fitting the heat capacity of liquid n-alkanes: new measurements of n-heptadecane and n-octadecane. *Thermochim Acta*. 2000;343:57-62.
- [15] van.Miltenburg JC, Oonk HAJ, Metivaud V. Heat capacities and derived thermodynamic functions of n-nonadecane and n-eicosane between 10 K and 390 K. *J Chem Eng Data*. 1999;44:715-20.
- [16] Outcalt S, Laesecke A, Fortin TJ. Density and speed of sound measurements of hexadecane. *J Chem Thermodyn*. 2010;42:700-6.
- [17] Caudwell DR, Trusler JPM, Vesovic V, Wakeham WA. The viscosity and density of n-dodecane and n-octadecane at pressures up to 200 MPa and temperatures up to 473 K. *Int J Thermophys*. 2004;25:1339-52.
- [18] Queimada AJ, Marrucho IM, Coutinho JAP, Stenby EH. Viscosity and Liquid Density of Asymmetric n-Alkane Mixtures: Measurement and Modeling. *Int J Thermophys*. 2005;26:47-61.
- [19] Assael MJ, Charitidou E, Karagiannidis L. The thermal conductivity of n-hexadecane + ethanol and n-decane + butanol mixtures. *Int J Thermophys*. 1991;12:491-500.

- [20] Mukhamedzyanov GKh, Usmanov AGU, A.A.Tarzimanov. Determinations of the thermal conductivity of liquid saturated hydrocarbons. *Izv Vyssh Ucheb Zaved Neft'I Gaz*. 1963;6:75-9.
- [21] Wada Y, Nagasaka Y, Nagashima A. Measurements and correlation of the thermal conductivity of liquid n-paraffin hydrocarbons and their binary and ternary mixtures. *Int J Thermophys*. 1985;6:251-65.
- [22] Bogatov GF, Rastorguev YL, Grigorev BA. Thermal conductivity of normal hydrocarbons at high pressures and temperatures. *Chem Tech Fuels Oil+*. 1969;5:651-3.
- [23] Duan Q, Tan FL, Leong KC. A numerical study of solidification of n-hexadecane based on the enthalpy formulation. *J Mater Process Tech*. 2002;120:249–58.
- [24] Yaws CL. Handbook of thermodynamic and physical properties of chemical compounds. Norwich, N.Y: Knovel; 2003.
- [25] Holmen R, Lamvik M, Melhus O. Measurements of the thermal conductivities of solid and liquid unbranched alkanes in the C16-to-C19 range during phase transition. *Int J Thermophys*. 2002;23:27-39.
- [26] Mustafaev RA. Thermal conductivity of higher saturated n-hydrocarbons over wide ranges of temperature and pressure. *J Eng Phys thermophys*. 1973;24:465-9.
- [27] Rastorguev YL, Bogatov GF. Thermal conductivity of n-heptadecane and noctadecane at high pressures and temperatures. *Chem Tech Fuels Oil+*. 1972;8:176-9.
- [28] Stryker PC, Sparrow EM. Application of a spherical thermal conductivity cell to solid n-eicosane paraffin. *Int J Heat Mass Tran*. 1990;3:1781-93.
- [29] Nabil M, Khodadadi JM. Experimental determination of temperature-dependent thermal conductivity of solid eicosane-based nanostructure-enhanced phase change materials. *Int J Heat Mass Tran*. 2013;67:301-10.
- [30] Fang X, Fan L-W, Ding Q, Wang X, Yao X-L, Hou J-F, et al. Increased Thermal Conductivity of Eicosane-Based Composite Phase Change Materials in the Presence of Graphene Nanoplatelets. *Energy Fuels*. 2013;27:4041-7.
- [31] Watanabe H, Seong DJ. The thermal conductivity and thermal diffusivity of liquid n-alkanes: C_nH_{2n+2} ($n = 5-10$) and toluene. *Int J Thermophys*. 2002;23:337-56.
- [32] Morikawa J, Hashimoto TH. Simultaneous measurement of heat capacity and thermal diffusivity in solid–solid and solid–liquid phase transitions of nalkane. *Thermochim Acta*. 2000;352–353:291–6.

Capítulo 5. Alcanos lineales con número impar de carbonos

Los n-alcanos impares entre nC_9 y nC_{45} experimentan al menos una transición de fase sólido-sólido antes de la fusión, mientras que los hidrocarburos impares con cadenas de carbono más largas que el nC_{45} pueden presentar no menos de cuatro fases sólidas a altas temperaturas [1]. Estas transiciones fase sólido-sólido antes de la fusión también se encuentran en un número de sistemas más complejos que contienen cadenas de hidrocarburos como principales constituyentes. Estos sistemas más complejos incluyen el polietileno y las membranas biológicas. Dado que los hidrocarburos son las cadenas poliméricas más simples posibles, representan un punto de partida para la comprensión de las transiciones de fase exhibida por estos otros sistemas más complejos [1].

Para los hidrocarburos con número impar de carbonos entre nC_9 y nC_{45} , es posible distinguir en el sólido dos categorías de fases polimorfos: las fases ordenadas a bajas temperaturas, también llamadas fases cristalinas, y las fases desordenadas a altas temperaturas, también denotadas fases "rotator" o fases de plástico (ver Sección 2.2). La transición de fase sólido-sólido de ahora en adelante, denominaremos transición orden-desorden (o-d) se caracteriza, como muestran las medidas DSC, por un importante efecto térmico observado en el estado sólido por debajo de la temperatura de fusión [2].

Como ya se indicó en la Sección 2.2, Müller [3] fue el primero en estudiar las transiciones sólido-sólido (o-d) en algunos alcanos lineales mediante difracción de rayos X (XRD). Demostró que unos pocos compuestos parafínicos presentan una fase intermedia entre el sólido cristalino y las fases líquidas isotrópicas. Sugirió que, en esa fase intermedia, que denominó "rotador", las moléculas están en un estado de impedimento de la rotación alrededor de sus ejes largos [4]. Estas fases rotadoras de las parafinas impares son también de interés porque se caracterizan por algunas propiedades físicas anómalas no típicas de un cristal, como por ejemplo, la alta plasticidad [5]. Por otra parte, como ya se comentó en la Sección 2.2.1, múltiples ensayos de difracción de rayos X, han demostrado que los hidrocarburos impares del nC_{13} a nC_{25} , poseen una estructura ortorrómbica en la fase sólida ordenada [6], la de más baja temperatura.

Para la caracterización termofísica de los hidrocarburos con un número impar de carbonos hemos utilizado diferentes métodos experimentales. En este Capítulo se presentarán los ensayos de calorimetría diferencial de barrido, difracción de rayos X y la conductividad térmica que se han utilizado para obtener información de los procesos de transición de fase, con vista a aplicaciones de almacenamiento térmico como las descritas en la Sección 2.1. Los resultados experimentales que se presentan en este Capítulo han sido ya publicados por nosotros en una revista científica indexada y con revisión por pares: *International Journal of Thermal Sciences* [7].

5.1 Materiales

Los productos químicos utilizados n-pentadecano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$), n-heptadecano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$) y n-nonadecano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$) fueron adquiridos en Sigma-Aldrich y tienen una pureza nominal de 99%. Los productos químicos se han usado tal y como los suministra el fabricante, sin someterlos a procesos de purificación extra.

5.2 Medidas DSC

Para un diseño eficiente de los procesos que utilizan PCM en la transferencia de calor, recuperación de calor o de almacenamiento de energía, es esencial conocer con precisión las propiedades termofísicas, en rangos amplios de temperatura, de los alcanos lineales en la base de su formulación [8]. Específicamente, se requieren valores fiables de la entalpía de fusión (ΔH_m), del calor específico a presión constante (c_p) y de la conductividad térmica (λ). Datos experimentales para el ΔH_m y c_p de la mayoría de los n-alcanos lineales son accesible en compilaciones estándar, tales como el Webbook de Química del NIST [9]. Para esta Tesis Doctoral, y a efectos de comprobación, hemos realizado medidas de estas propiedades por DSC que presentamos a continuación.

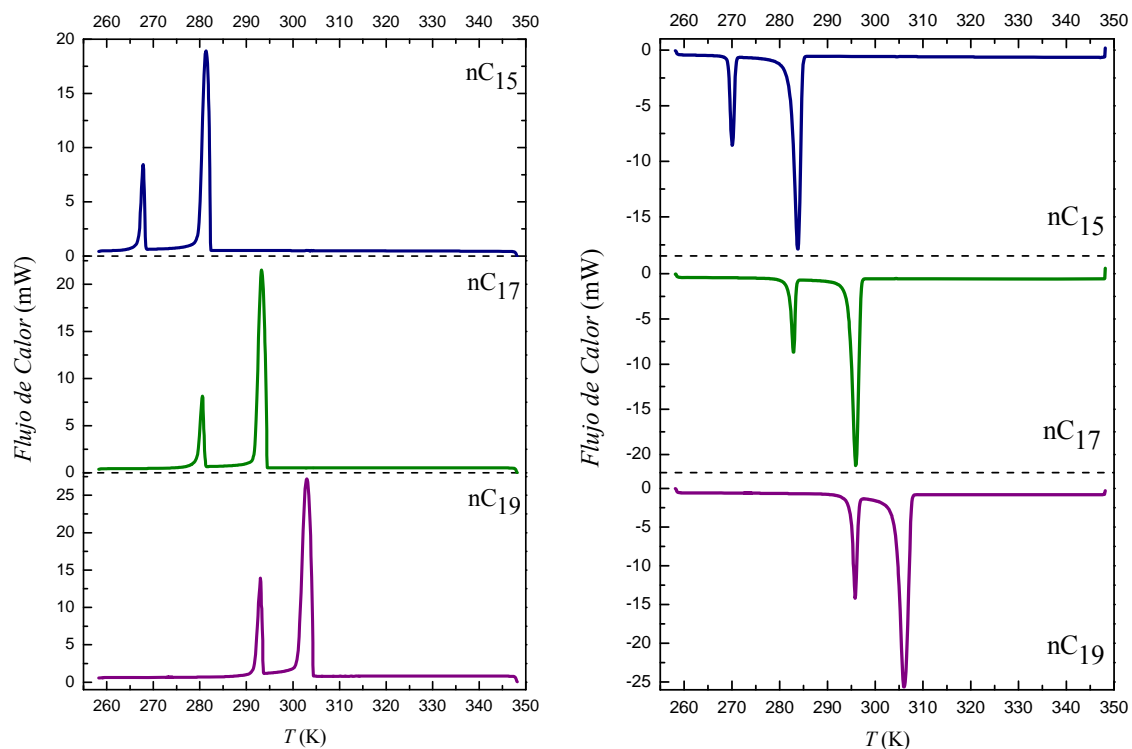


Figura 5.1. Termogramas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para el nC_{15} , nC_{17} y nC_{19} , según se indica. A la izquierda se muestran las curvas de enfriamiento (solidificación) y a la derecha las curvas de calentamiento (fusión). En todos los casos, dos picos prominentes son claramente visibles, correspondiente a las transiciones de fase. OS-DS (temperatura más baja) y DS-IL (temperatura más alta).

5.2.1 Temperaturas y entalpías de transición

Al igual que para los alcanos pares en el Capítulo 4, a partir del análisis de las curvas DSC, se determinaron las temperaturas de transición, entalpías de transición y calores específicos c_p de las fases sólida y líquida. Tanto el equipo experimental utilizado como la metodología empleada están descritos en detalle en la Sección 3.4.1.

Para cada uno de los alcanos estudiados en este capítulo se realizaron tres ensayos DSC distintos, cada uno de ellos consistente en fusión y cristalización, utilizando tres muestras distintas con masas ligeramente diferentes. La masa promedio utilizada fue de 5.8 mg para el n-pentadecano (nC_{15}), 6.5 mg para el n-heptadecano (nC_{17}) y 10.1 mg para el n-nonadecano (nC_{19}). Tanto las curvas calentamiento (fusión) y enfriamiento (cristalización) se registraron entre 258 K y 348 K, con una rampa lineal de temperatura de 2 K/min.

Tabla 5.1. Temperaturas de solidificación (T_c), temperaturas de fusión (T_m) y temperaturas de transición sólido-sólido (T_{od}); junto con las correspondientes entalpías de cristalización (ΔH_c) de fusión (ΔH_m) y sólido-sólido (ΔH_{od}) para el n-pentadecano (nC_{15}) el n-heptadecano (nC_{17}) y el n-nonadecano (nC_{19}).

n-alcano	Cristalización			
	sólido desordenado (DS) - líquido isótropo (IL)		sólido ordenado (OS) – sólido desordenado (DS)	
	T_c (K)	ΔH_c (J/g)	T_{od} (K)	ΔH_{od} (J/g)
nC_{15}	282.29±0.01	163.29±0.23	268.35±0.02	39.38±0.04
nC_{17}	294.45±0.00	166.38±0.70	281.01±0.08	37.65±0.11
nC_{19}	304.36±0.00	166.63±0.06	293.59±0.01	40.97±0.04
n-alcano	Fusión			
	sólido ordenado (OS) - sólido desordenado (DS)		sólido desordenado (DS) - líquido isótropo (IL)	
	T_{od} (K)	ΔH_{od} (J/g)	T_m (K)	ΔH_m (J/g)
nC_{15}	269.25±0.00	41.81±0.09	282.30±0.00	163.00±0.07
nC_{17}	281.96±0.06	40.11±0.51	294.47±0.00	165.02±0.64
nC_{19}	294.97±0.00	41.71±0.11	304.37±0.01	166.14±0.31

Como un ejemplo las mediciones de DSC se muestran en la Figura 5.1 las curvas experimentales de fusión y solidificación obtenidas para una muestra de cada uno de los tres n-alcanos estudiados: n-pentadecano (nC_{15}), n-heptadecano (nC_{17}) y n-nonadecano (nC_{19}). La primera evidencia en la Figura 5.1 es la complejidad térmica que presenta la transición de fase para los tres materiales investigados. En todos los casos se observa la presencia de dos picos, cercanos pero diferentes, que indican la existencia de dos fases sólidas distintas [2, 4, 9-15]. El pico de temperatura inferior corresponde a la transición de fase 'o-d' y el pico de temperatura más alta a la fusión propiamente dicha [7]. Por consiguiente, las medidas DSC identifican inequívocamente la existencia de tres fases estables y termodinámicamente distintas en el rango de temperatura estudiado para estas parafinas con un número de carbonos impar. Como se espe-

cificó en el Capítulo 2, siguiendo la nomenclatura de Dirand et al. [2] denominaremos a estas tres fases: **Sólido ordenado (OS)**, **Sólido desordenado (DS)** y **Líquido isótropo (IL)**, por orden de menor a mayor temperatura.

Analizando cuantitativamente las curvas de DSC con ayuda del software STARE, se obtienen fácilmente tanto las temperaturas de transición como las correspondientes entalpías de transición. El software STARE determina las temperaturas de transición (T_{od} para OS-DS y T_m para DS-IL) como las del inicio de los picos DSC correspondientes, tanto en el caso de fusión como en el de cristalización. Para obtener valores numéricos de dichas temperaturas de inicio, el software STARE traza una línea recta en el punto de máxima pendiente del borde anterior del pico y extrapola a la línea base. Por otra parte, STARE determina los calores latentes (ΔH_{od} para la transición OS-DS y ΔH_m para la transición DS-IL) por integración numérica del área bajo los picos que representan cada una de las transiciones de fase. Para ello es necesario, previamente, la sustracción de la línea base. Los resultados obtenidos de este análisis cuantitativo se resumen en la Tabla 5.1. Como ya se indicó, para cada uno de los alcanos lineales de este capítulo se realizaron tres ensayos DSC distintos, con masas de muestra ligeramente diferentes. Los datos de la Tabla 5.1 son el promedio, para cada n-alcano, de los valores obtenidos en cada una de los tres ensayos, mientras que las incertidumbres en la Tabla 5.1 corresponden a las desviaciones estándar.

En la Tabla 5.1 se reportan por separado los valores obtenidos para las dos curvas DSC (cristalización y fusión) medidas en cada ensayo. A pesar de la buena reproducibilidad que indican los errores pequeños en la Tabla 5.1, no podemos asegurar que los valores correspondientes a la curva de cristalización estén completamente libres de sobreenfriamiento o metaestabilidad⁴⁹. De hecho, como es habitual [16] y probablemente debido a efectos de metaestabilidad, se observa sistemáticamente una cierta diferencia entre las temperaturas de transición determinadas cuando se enfría la muestra y las determinadas cuando se calienta la muestra. Precisamente la presencia de subenfriamiento y metaestabilidad hace que la mayoría de las publicaciones científicas cuyo objetivo es medir propiedades termofísicas de fases termodinámicas estables sólo reporten datos obtenidos de las curvas de fusión, que estarán libres de esos efectos. En lo que sigue compararemos nuestros resultados con otros de la literatura, refiriéndonos exclusivamente a los datos de la Tabla 5.1 obtenidos en curvas de fusión.

Los resultados presentados en la Tabla 5.1 (para las curvas de fusión) concuerdan bien, dentro de un 1%, con referencias estándar y compilaciones de datos como el WebBook del NIST [9] o la Tabla 2 del artículo de revisión de Dirand et al. [2]. Los resultados presentados en la Tabla 5.1 también muestran un excelente acuerdo con otras mediciones más recientes [12, 13] no incluidas en esas compilaciones o revisiones. Por otra parte, los datos para T_{od} de la Tabla 5.1 concuerdan relativamente bien con los valores reportados por Doucet et al. [4] para la transición de fase OS-DS y obtenidos a partir de XRD, es decir, 283.15 K para el nC₁₇ y 293.15 K para el nC₁₉ [4]. Un hecho interesante que se puede notar en la Tabla 5.1, y también quizá más claramente en la Figura 5.1, es la igualdad casi exacta entre la temperatura de transición OS-DS para el nC₁₇ y la temperatura de fusión DS-IL para el nC₁₅. Se detecta una coincidencia similar entre la temperatura de transición OS-DS para el nC₁₉ y la temperatura de fusión DS-IL para C₁₇. No tenemos una explicación para este hecho, y creemos que puede ser digno de mayor investigación.

⁴⁹ Un estudio detallado requeriría realizar distintas mediciones a distintas velocidades de enfriamiento.

5.2.2 Calores específicos

Como se explicó en la Sección 3.4.1, a partir de un análisis cuantitativo de los termogramas DSC también se pueden obtener valores para el calor específico de la muestra, c_p . En realidad, los valores c_p sólo se pueden obtener en fases termodinámicas únicas, no cuando existe coexistencia de fases. Por consiguiente y en principio, sólo es posible obtener c_p por DSC en rangos de temperatura que no estén afectados por los picos de transición de fase, es decir, en aquellas zonas que aparecen casi planas en diagramas como los de la Figura 5.1 (ver también la Figura 3.14). En el caso de los alcanos impares del presente capítulo habrá que excluir de los termogramas los dos picos correspondientes a las dos transiciones de fase. Aunque debido a la escala no sea totalmente evidente en la Figura 5.1, resulta que los picos de DSC correspondientes a las dos transiciones de fase muestran colas bastante largas, lo que reduce significativamente el rango de temperatura en el que son posibles las mediciones fiables de c_p por DSC. Al igual que en el Capítulo 4, con la intención de tener una señal mayor en las 'zonas planas' de termogramas como los mostrados en la en la Figura 5.1, se ha utilizado para los termogramas destinados a la medida de c_p una velocidad de calentamiento de 5 K/min, mayor que los 2 K/min usados en los termogramas destinados a temperaturas y entalpías de transición.

Además, esta velocidad de 5 K/min también reduce algo la anchura de los picos. Sin embargo, y a pesar de ello, no se han podido obtener valores de c_p fiables dentro de un intervalo de temperatura de aproximadamente ± 12 K alrededor del centro de los dos picos de transición de fase. Ese rango de temperatura corresponde, más o menos, a la extensión de las colas de los picos hacia las regiones de fases únicas termodinámicamente estables. Como consecuencia de este hecho, para ninguna de las tres parafinas analizadas ha sido posible obtener valores fiables de c_p en fase intermedia DS. Además, para el n-pentadecano, que tiene temperaturas de transición menores, tampoco fue posible obtener valores fiables de c_p en la fase cristalina OS.

Teniendo en cuenta estas limitaciones, presentamos en la Figura 5.2 los valores c_p que hemos sido capaces de medir para los tres n-alcanos investigados. Cuando ha sido posible, también se incluyen datos de referencia obtenidos de la literatura [10, 11, 17-21]. Nuestras mediciones actuales se representan con círculos rellenos, pero son tan numerosos que aparecen como líneas continuas gruesas a la escala de la figura. Un examen de los datos mostrados en la Figura 5.2 demuestra una buena concordancia entre las mediciones de c_p actuales con los datos de la literatura. Es de destacar la escasez de datos publicados en revistas científicas arbitradas, en particular para las fases sólida, OS y DS. Además, debe tenerse en cuenta que la mayoría de los valores de la literatura que aparecen en la Figura 5.2 se obtuvieron con calorímetros adiabáticos, de modo que están libres de las limitaciones inherentes al método DSC cuando se realizan mediciones c_p cerca de una transición de fase, como es nuestro caso.

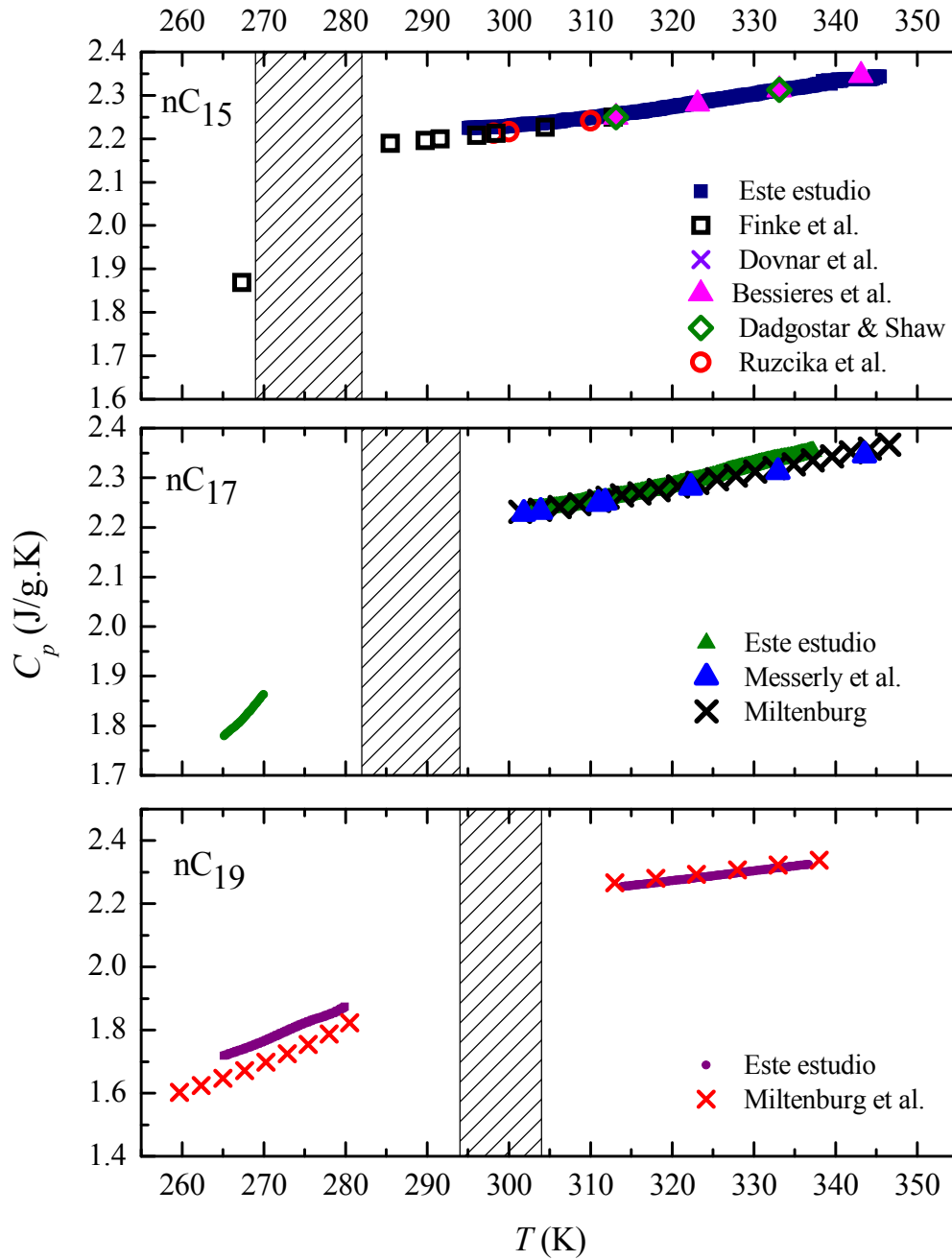


Figura 5.2. Calor específico del n-pentadecano (nC_{15}), n-heptadecano (nC_{17}) y n-nonadecano (nC_{19}). En ninguno de los tres casos ha sido posible obtener valores de c_p para la fase DS (rango de temperaturas sombreado). En el caso del nC_{15} , tampoco ha sido posible medir c_p en la fase OS. En el rango de temperaturas en el que se ha podido medir, el número de puntos experimentales es tan numerosos que, en la escala de la figura, los símbolos se confunden en una curva continua. Se incluyen, como referencia, medidas de Finke et al. [10], Dovnar et al. [17], Bessières et al. [18], Dadgostar & Shaw [19], Ruzcicka et al. [20], Messerly et al. [11], Miltenburg [21] y Miltenburg et al. [22].

Los valores de c_p que se muestran en la Figura 5.2 se obtuvieron directamente por aplicación de las ecuaciones (3.7) o (4.1). Los datos experimentales: flujo de calor vs. temperatura $\{\varphi, T\}$ se exportan desde el aparato "DSC1-STARE" a un archivo de ordenador del que, manualmente, se eliminan las temperaturas que están afectadas por los picos de transición de fase, como se ha explicado. Entonces, se divide φ por el producto entre la masa utilizada y la velocidad de calentamiento y, según la ecuación (3.7) se obtiene directamente c_p . Para reportar cuantitativamente

vamente las mediciones de c_p realizadas para el presente trabajo, encontramos conveniente ajustar los puntos experimentales de la Figura 5.2 a una dependencia lineal con la temperatura

$$c_p = AT + B, \quad (1.81)$$

donde la temperatura T se expresa en K. Efectivamente, este ajuste lineal representa los datos experimentales dentro de $\pm 2\%$, que es la incertidumbre estimada de los propios datos. La Tabla 5.2 muestra los parámetros A y B obtenidos de estos procedimientos de ajuste para los diferentes n -alcanos y fases termodinámicas, junto con los correspondientes rangos de temperatura donde son válidos (todas las temperaturas en K). Aunque, debido a la presencia de los picos, no se ha podido medir c_p suficientemente cerca de las correspondientes temperaturas de transición, una extrapolación de las rectas (1.81) con los coeficientes de la Tabla 5.2 muestra una discontinuidad de salto finito en la zona de cambios de fase para la capacidad calorífica, como se espera para transiciones de fase de primer orden.

Tabla 5.2. Parámetros A y B obtenidos del ajuste de los puntos de datos experimentales c_p a la ecuación (1.81). Para cada n -alcano y fase termodinámica, también se indica el rango de temperatura en el que los parámetros son válidos. Con los parámetros reportados, los datos experimentales medidos se representan dentro de $\pm 2\%$, es decir alrededor de la incertidumbre estimada de los propios datos.

n -alcano	fase	A ($\text{J g}^{-1}\text{K}^{-2}$)	B ($\text{J g}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Rango T (K)
$n\text{C}_{15}$	Líquido (IL)	0.00257	1.45473	$300 \leq T \leq 334$
$n\text{C}_{17}$	Sólido ordenado (OS)	0.01731	-2.8123	$265 \leq T \leq 270$
$n\text{C}_{17}$	Líquido (IL)	0.00367	1.1136	$306 \leq T \leq 334$
$n\text{C}_{19}$	Sólido ordenado (OS)	0.01055	-1.0807	$265 \leq T \leq 280$
$n\text{C}_{19}$	Líquido (IL)	0.00313	1.27732	$300 \leq T \leq 334$

5.3 Densidad de los n -alcanos

Al igual que en el Capítulo 4, también se midió la densidad másica ρ (kg/m^3) en fase líquida (IL) para los tres n -alcanos impares a diferentes temperaturas, tanto con un hidrómetro flotador de Ludwig Schneider como con un densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA 58 de alta precisión. El hidrómetro tiene una precisión de $\pm 0.5 \text{ kg/m}^3$, mientras que el densímetro de tubo vibrante alcanza una precisión de $\pm 0.01 \text{ kg/m}^3$.

Los resultados cuantitativos obtenidos para la densidad a cada temperatura de cada uno de los tres alcanos lineales investigados en esta capítulo se hayan recogidos en la Tabla A2 del Anexo A, donde se distinguen las medidas realizadas con el hidrómetro y las medidas realizadas con el densímetro. Esos mismos resultados se representan gráficamente en la Figura 4.4, junto con datos tomados de la literatura [23]. Se puede ver en la Figura 4.4 una disminución gradual de la densidad de los tres n -alcanos con el aumento de la temperatura. Por otra parte, también se observa una buena concordancia entre los datos medidos en este trabajo y la literatura [23] (las diferencias máximas registradas fueron 0.20% para $n\text{C}_{15}$, 0.05% para $n\text{C}_{17}$ y 0.25% para el $n\text{C}_{19}$). La densidad de los líquidos es una de las propiedades termofísicas que se miden con más precisión.

Finalmente, se observa también en la Figura 4.4 que, en los tres casos la variación de la densidad con la temperatura queda bien explicada por una relación lineal. Por consiguiente, se han realizado ajustes lineales por mínimos cuadrados de las densidades medidas con el hidrómetro, y los correspondientes resultados numéricos se muestran como ecuaciones en la propia Figura 4.4. En esas ecuaciones la temperatura debe introducirse en K, para obtener la densidad de masa en kg m^{-3} .

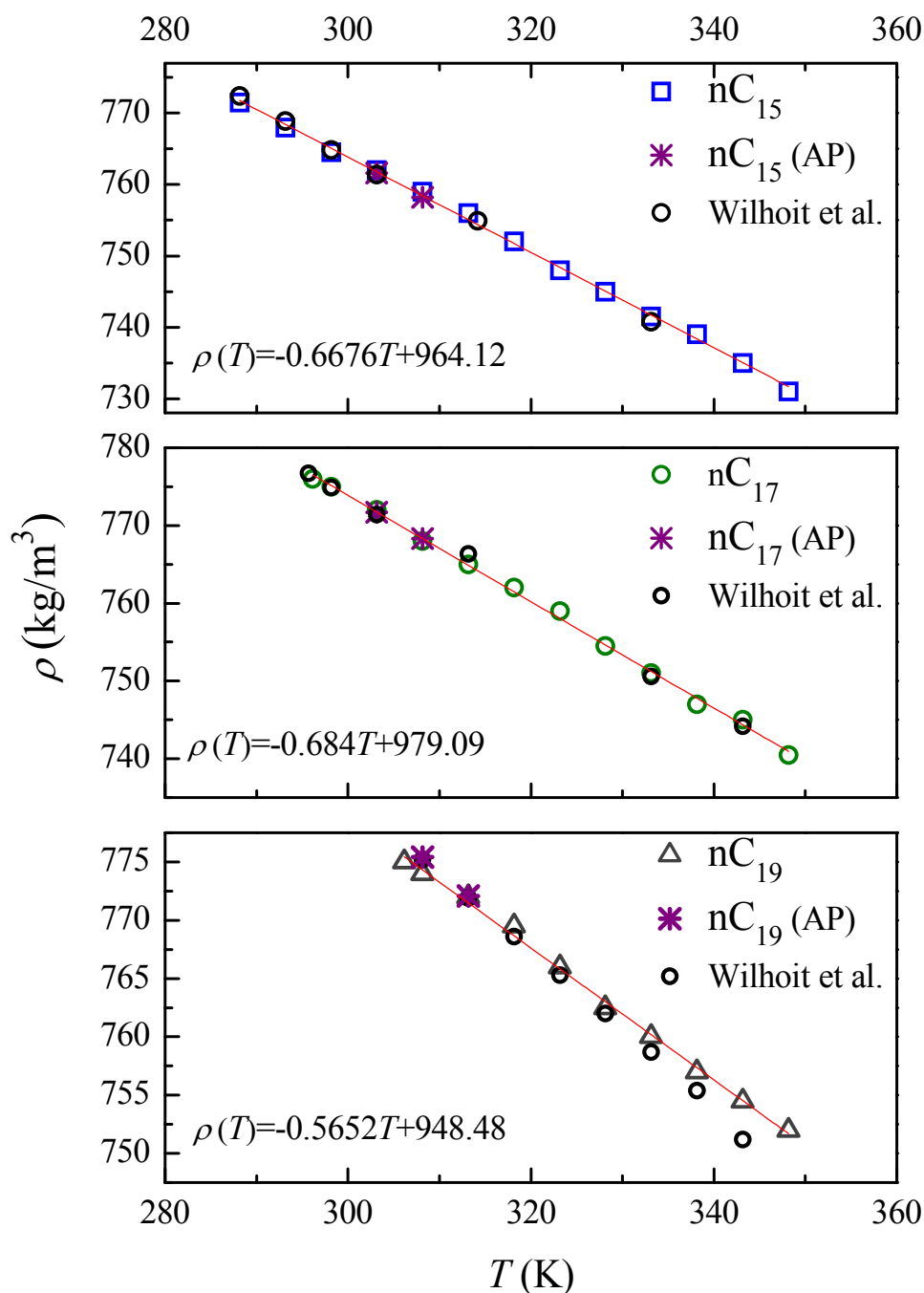


Figura 5.3. Densidad (ρ) de nC_{15} , nC_{17} y nC_{19} como una función de la temperatura en fase líquida. (AP) son los datos obtenidos con el densímetro Anton Paar. Se han añadido datos de la literatura [23], según se indica. Las líneas rectas representan el ajuste lineal de los datos obtenidos con el hidrómetro. Se incluyen, como referencia, medidas de Wilhoit et al.[23].

5.4 Difracción de rayos X

Como detalló en la Sección 2.2, los alcanos lineales con un número impar de carbonos, del nC_{13} al nC_{21} y a presión atmosférica, presentan dos fases sólidas diferenciadas [2]. En esta Tesis Doctoral adoptamos la nomenclatura de Dirand et al. [2] y nos referimos a la fase sólida esta-

ble a las temperaturas más bajas como sólido-ordenado (OS), mientras que la fase sólida estable a temperaturas intermedias la llamaremos sólido-desordenado (DS). Para los tres n-alcenos considerados en este capítulo, la fase cristalina de temperatura más baja, OS, exhibe una estructura cristalina ortorrómbica Pbcm [2, 4, 12, 24]. Al aumentar la temperatura se alcanza la transición de fase sólido-sólido, y la estructura estable cambia a FMMM ortorrómbica, cambio que genera la aparición de desorden orientacional [2]. Esta segunda fase sólida es la que algunos autores denominan estructura de los rotadores [4, 12, 14]. Finalmente, si se sigue aumentando la temperatura, se alcanza la fase líquida isotrópica (IL). Las correspondientes temperaturas de transición son T_{od} para OD-DS y T_m para la fusión DS-IL, y fueron medidas para este trabajo por DSC, con los resultados mostrados en la Tabla 5.1. Para los tres alcanos considerados en este capítulo, las temperaturas de transición T_{od} y T_m se encuentran relativamente cercanas [2, 9] (ver también Tabla 5.1), lo que lleva aparejado un comportamiento de fusión (desde OS a IL) relativamente complejo. Algunos autores han propuesto que un estudio detallado de la fusión de estas parafinas podría proporcionar un modelo, sobre un sistema más simple y bien definido, que facilitaría el estudio y comprensión del, con frecuencia, complicado proceso de cristalización de polímeros, tensioactivos, lípidos, etc [25, 26].

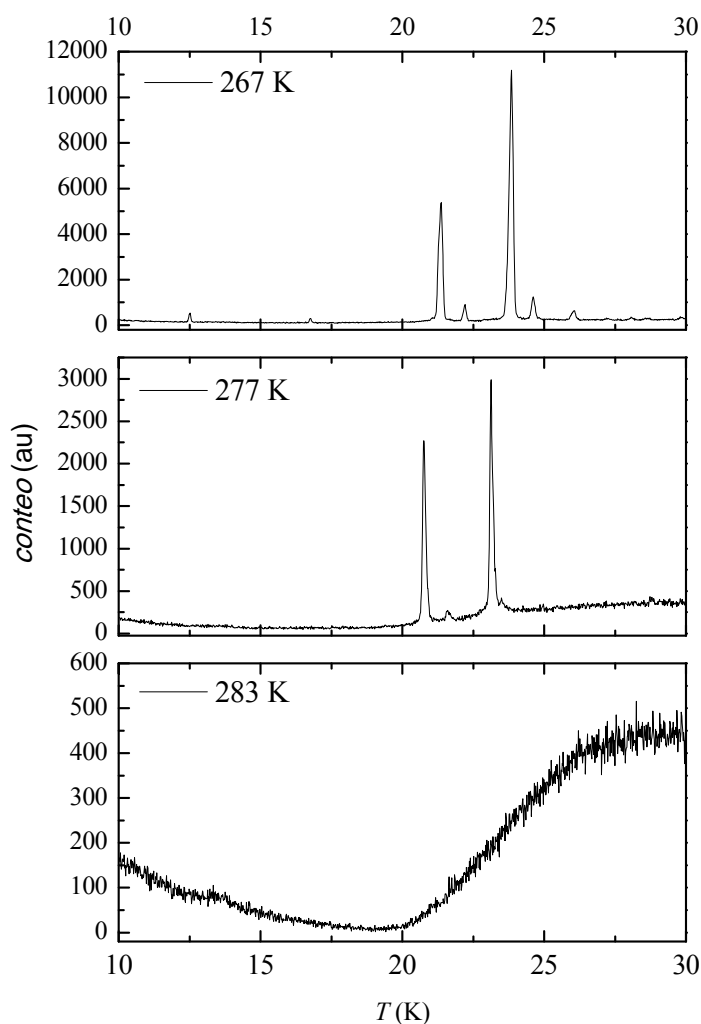


Figura 5.4. Difractogramas medidos para el nC_{15} , a varias temperaturas, como se indica. El panel superior corresponde a la fase de OS, el panel central a la fase DS y el panel inferior a la fase líquida. A partir de los picos que aparecen en el estado sólido se calcularon los parámetros de la celda unidad supuesta ortorrómbica. Nótese las diferencias en las escalas verticales.

Con el objetivo de una caracterización complementaria de nuestras muestras que pueda facilitar la comprensión de las medidas experimentales de la conductividad térmica, hemos realizado un estudio estructural de las fases sólidas del n-pentadecano, el n-heptadecano y el n-nonadecano, utilizando difracción de rayos X (XRD) a distintas temperaturas. Como se explicó en la Sección 3.4.2, para las mediciones XRD se utilizó un instrumento X'Pert PRO MPD (PANalytical) en configuración th-th, equipado con una cámara a baja temperatura Oxford-Phoenix. Todos los difractogramas medidos se obtuvieron en el mismo rango de temperaturas, y con la misma óptica, tamaño de muestra y paso temporal. Las muestras se colocaron en un soporte de cobre-cromo bajo vacío, que luego se enfrió a 1 K/min hasta 261 K. A continuación, mientras se aumentaba paulatinamente la temperatura del soporte a 0,5 K/min, se fueron adquiriendo difractogramas XRD cada 2 K, hasta que cada muestra alcanzó la temperatura de fusión. Entonces, para las tres muestras, se midieron difractogramas de rayos X a partir de 261 K, y hasta 273 K para n-pentadecano, 291 K para n-heptadecano y 303 K para n-nonadecano.

La Figura 5.4 muestra, como ejemplo de los resultados, tres difractogramas obtenidos para n-pentadecano a tres temperaturas diferentes. Los dos superiores corresponden a temperaturas en las que el nC_{15} está en fase sólida, OS en el caso del panel más superior y DS en el del intermedio. El tercer difractograma corresponde al nC_{15} en estado líquido. Los dos difractogramas de fases sólidas muestran dos picos prominentes, mientras que el difractograma correspondiente a la fase líquida no presenta rasgo distintivo alguno, típico de un material amorfo (note-se la diferencia en la escala vertical).

Difractogramas experimentales en bruto, como los de la Figura 5.4, se normalizaron con el software XPert HighScore (PANalytical), después de lo cual la posición y forma de los diferentes picos se obtuvo mediante ajuste a funciones pseudo-Voigt. Finalmente, a partir de las posiciones de los picos, se analizó la estructura con la ayuda del software Fullprof Suite.

Entre los estudios XRD anteriores con alcanos lineales de cadena larga destaca el realizado por Craig et al. [25], quienes utilizaron radiación sincrotrón de alta resolución a una sola temperatura en fase sólida para cada sustancia. Craig et al. [25] determinaron que la estructura sólida de los tres n-alcanos que nos interesan aquí es ortorrómbica, con ángulos $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Del mismo modo, Metivaud et al. [12] confirmaron esa estructura ortorrómbica a temperaturas más bajas, mientras que encontraron algún desorden de orientación en la segunda fase sólida DS. En vista de estos resultados previos, todos los difractogramas de rayos X obtenidos en este estudio, un ejemplo de los cuáles se muestra en la Figura 5.4, se analizaron asumiendo una estructura ortorrómbica, y se utilizó el software Fullprof Suite únicamente para determinar las dimensiones de la celda unidad (parámetros a , b y c).

Los resultados obtenidos de este análisis se presentan gráficamente en la Figura 5.5, que muestra los tres parámetros de la celda unidad ortorrómbica en función de la temperatura para cada uno de los tres n-alcanos investigados. Para mayor claridad a la hora de interpretar la figura, para cada parafina, se ha señalado con una trama rallada el intervalo de temperatura correspondiente al estado sólido desordenado (DS), según se determinó por DSC (ver Tabla 5.1). Un rápido vistazo a la Figura 5.5 muestra que el parámetro de celda unidad c es, más o menos, independiente de la temperatura, mientras que los parámetros a y b parecen mostrar una discontinuidad en la transición entre las dos fases sólidas. Por lo tanto, podemos concluir que hemos detectado cambios estructurales asociados a la transición de fase OS-DS, confirmando los resultados de Metivaud et al. [12].

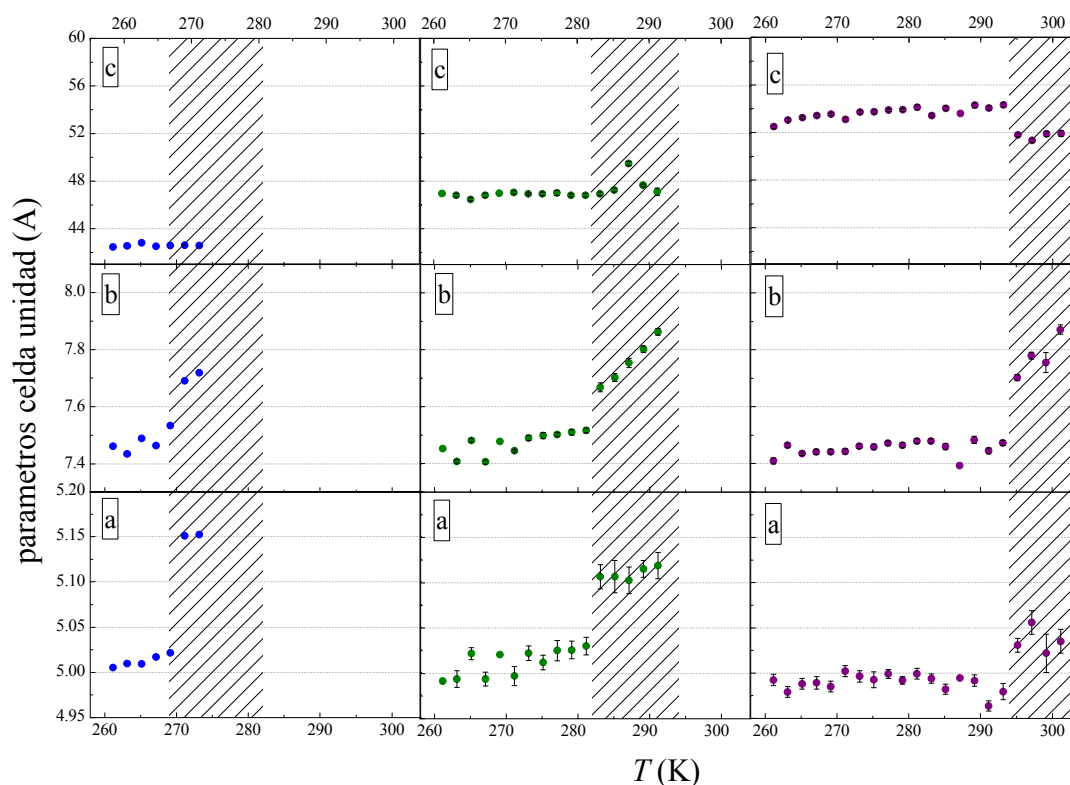


Figura 5.5. Parámetros de la celda unidad ortorrómbica: *a* (panel inferior), *b* (panel central) y *c* (panel superior) en función de la temperatura. Se muestran los valores obtenidos para el nC_{15} (columna izquierda) nC_{17} (columna central) y nC_{19} (columna derecha). El área modelada corresponde, en cada caso, a la fase de DS (entre los dos picos observados por DSC).

Para comparar cuantitativamente con datos de referencia, se han promediado los valores medidos en la fase de menor temperatura (OS) ya que la Figura 5.5 muestra que los tres parámetros de la celda unitaria ortorrómbica son casi independientes de la temperatura dentro de esta región. La Tabla 5.3 reporta los valores promedio así obtenidos, presentados con incertidumbres obtenidas como desviaciones estándar (que incluyen puntos obtenidos a distintas temperaturas). Para comparación, también se muestra en la segunda parte de la Tabla 5.3 algunos datos publicados en revistas científicas arbitradas. Se encuentra un acuerdo razonable con los valores actuales. Al respecto, cabe señalar que los valores medidos por nosotros y presentados en la Tabla 5.3 representan una media de varias temperaturas en la región sólida ordenada OS, mientras que los datos de la literatura son para una sola temperatura: alrededor de 298 K para el nC_{19} [25, 27], 264 K para el nC_{15} [25] y 278 K para el nC_{17} [25]. Un acuerdo peor se encontró con los datos de Larsson [14], que se refieren a la fase sólida DS mientras que nuestros datos en la Tabla 5.3 son para la fase OS únicamente.

Además de los datos de la literatura de la Tabla 5.3, Doucet et al. [4] midieron los parámetros de la celda unitaria en función de la temperatura para el nC_{15} y el nC_{19} , aunque sólo muestran sus resultados gráficamente. A pesar de la dificultad que entraña su comparación, puede concluirse que los valores obtenidos en el presente estudio son compatibles con los de Doucet et al. [4].

Tabla 5.3. Parámetros de celda unitaria ortorrómbicos para nC_{15} , nC_{17} y nC_{19} medido en este estudio (incertidumbres son las desviaciones estándar) para la fase sólida ordenado (OS) y algunos valores de referencia de la literatura.

n-alcano	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Referencia
nC_{15}	5.010 ± 0.005	7.462 ± 0.022	42.61 ± 0.16	Presente estudio
nC_{17}	5.012 ± 0.025	7.472 ± 0.039	46.88 ± 0.16	
nC_{19}	4.992 ± 0.013	7.467 ± 0.063	53.54 ± 0.64	
nC_{15}	5.079 ± 0.021	7.535 ± 0.018	42.125 ± 0.148	Craig et al. [25]
nC_{17}	4.972 ± 0.002	7.460 ± 0.002	46.898 ± 0.008	
nC_{19}	5.038 ± 0.001	7.666 ± 0.001	52.245 ± 0.007	
	4.79 ± 0.05	8.30 ± 0.08	52.8 ± 0.0007	Larsson [14]
	4.975 ± 0.001	7.458 ± 0.001	51.999 ± 0.05	Gerson et al. [27]

Según se detalla en el artículo de revisión publicado por Dirand et al. [2], entre los numerosos estudios sobre parámetros cristalográficos de los alcanos en fase sólida, se han presentado varias propuestas de correlaciones empíricas, en particular entre el parámetro cristalino c de las estructuras ortorrómbicas y el número de átomos de carbono. En la Tabla 5.4 se presentan los valores obtenidos de las correlaciones para el parámetro c propuestas por Broadhurst [28] y por Chevallier et al. [29]. Estos últimos [29] establecieron la correlación por ajuste lineal de mínimos cuadrados en el intervalo nC_{13} - nC_{41} .

Tabla 5.4: Valores del parámetro cristalino c en función del número de átomos de carbono n_c , según se obtienen de las correlaciones propuestas por Broadhurst [28] y por Chevallier et al. [29]

n-alcano	Broadhurst [28]	Chevallier et al. [29]
	$C(\text{Å}) = 2.54n_c + 3.96$	$C(\text{Å}) = 2.5448n_c + 3.7504$
nC_{15}	42.06	41.92
nC_{17}	47,14	47.01
nC_{19}	52.22	52.10

Se observa un buen acuerdo entre los datos experimentales obtenidos para esta tesis presentados en la Tabla 5.3 y los valores calculados en la Tabla 5.4 a partir de correlaciones empíricas propuestas por otros autores [28, 29]. Las desviaciones son de un 1.64% para el nC_{15} , de un 0.55% para el nC_{17} y de un 2.76% para el nC_{19} . Consideramos dichas diferencias poco significativas y dentro del error experimental de nuestras medidas que, por consiguiente, validan las correlaciones empíricas propuestas por otros autores [28, 29].

5.5 La conductividad térmica

Muy pocos estudios experimentales dedicados a la λ de los n-alcanos y parafinas comerciales se han publicado hasta ahora en fuentes científicas arbitradas. Además, la mayoría de ellos ya son bastante antiguos, y sólo informan de datos para la fase sólida o para la fase líquida, no para ambas fases incluyendo la región de transición de fase y utilizando la misma configuración en ambos casos, como en las mediciones presentadas en esta Tesis Doctoral. Para las mediciones de λ que presentamos ahora se utilizó la técnica de hilo caliente transitoria, como se explicó en los Capítulos 1 y 3, que también ha sido utilizada en estudios previos realizados en este laboratorio [7, 30].

Para las medidas con alcanos lineales con número impar de carbonos se utilizó el hilo H2 del Capítulo 3. Para cada parafina investigada se realizaron dos series de mediciones. La primera

fue de menor a mayor temperatura y la segunda de mayor a menor temperatura. Los valores de λ que se reportarán en esta sección son el promedio de las dos series. Las temperaturas programadas en el baño de la circulación⁵⁰ variaron de 258 K a 333 K, con pasos de 10 K. Como ya se ha explicado, y de forma semejante a la de los n-alcanos pares del Capítulo 4, a cada temperatura se realizaron entre 100 y 300 calentamientos individuales programando la fuente de corriente eléctrica a distintos valores, desde 150 mA hasta 270 mA en pasos de 20 mA. Al finalizar cada serie de medida con cada material se realizó el pertinente análisis de resistencia eléctrica en función de la temperatura, obteniendo gráficas similares a las de la Figura 3.6 o la Figura 4.7. Por no ser reiterativos no presentaremos aquí dichas gráficas, simplemente mencionar que no se observó diferencia significativa entre la resistencia eléctrica del hilo H2 medida en este capítulo, cuando está rodeado por las distintas parafinas, y la medida en el Capítulo 3, con H2 sumergido en agua o dimetil ftalato. También optamos aquí por no reproducir curvas de calentamiento individuales, como las mostradas en la Figura 3.7 para agua y dimetil ftalato, o en la Figura 4.6 para el n-eicosano. Simplemente señalaremos que el aumento total de temperatura en esos calentamientos fue, como máximo, $\Delta T_m = +10\text{K}$ al igual que con los alcanos pares del Capítulo 4.

Los resultados numéricos obtenidos para la conductividad térmica en función de la temperatura, $\lambda(T)$, de cada uno de los tres n-alcanos impares se muestran en la Tabla B2 del Anexo B. Las incertidumbres que aparecen indicadas en dicha Tabla B2 del Anexo B para las mediciones de λ representan sólo a los errores aleatorios, y se obtuvieron por el mismo análisis estadístico gaussiano usado en los capítulos previos (ver Sección 3.3.3) y en otros ensayos [31]. Como se discute en detalle en la Sección 3.3.2, nuestros resultados podrían verse afectados por un error sistemático adicional de $\pm 3\%$, que tiene que ser añadido (cuadráticamente) al error consignado en la tabla de valores (Anexo B).

Al igual que sucedía con los alcanos pares del Capítulo 4, algunas de las medidas experimentales $\lambda(T)$ están afectadas por el calor de fusión. Recordamos que la teoría de hilo caliente usada para la reducción de datos supone que todo el calor generado en el hilo por efecto Joule se disipa por conducción térmica a través de la muestra circundante. Obviamente, esto no es cierto para los datos obtenidos a temperaturas (iniciales) cerca y por debajo de la transición de fase, en cuyo caso parte del calor generado en el hilo se disipa como calor latente de fusión. En el caso de los alcanos impares considerado este capítulo, este problema de la entalpía de cambio de fase afecta a las dos transiciones de fase, sólido-sólido (OS-DS) y sólido-líquido (DS-IL), que están separadas por un intervalo pequeño de temperatura (ver Tabla 5.1). Por consiguiente, los valores de $\lambda(t)$ obtenidos a menos de $\Delta T_m = +10\text{K}$ por debajo de cualquiera de las dos temperaturas de transición de fase no son confiables y tienen una validez muy limitada. A pesar de ello, y de forma semejante a la del Capítulo 4, se han analizado en la forma habitual todas las temperaturas medidas, independientemente de su proximidad a una transición de fase. En la presentación gráfica de los resultados experimentales que haremos aquí utilizaremos esos datos no confiables, pero distinguiéndolos de los datos correctos. Sin embargo, en la Tabla B2 del Anexo B no presentamos los datos incorrectos. Debe señalarse que el intervalo de $\Delta T_m = +10\text{K}$ por debajo de la temperatura de fusión en el que nuestra técnica no es válida impide, en los tres hidrocarburos analizados en este Capítulo 5, obtener valores confiables para la $\lambda(T)$ de la fase sólida intermedia DS.

⁵⁰ Como se recordará, el termostato Lauda Eco RE630 utiliza la sonda externa como referencia de control, por lo que la temperatura programada en el termostato es la temperatura actualmente medida en la celda, ver Sección 3.1

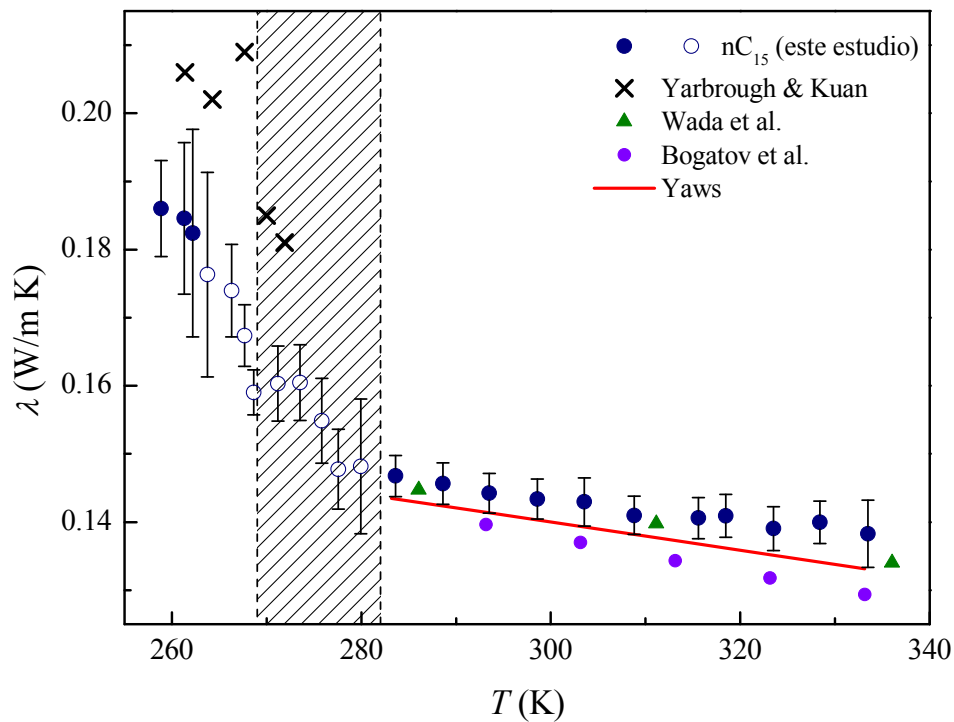


Figura 5.6. La conductividad térmica medida para el n-pentadecano (nC_{15}) en función de la temperatura, junto con datos de la literatura disponibles según se indica. El área modelada corresponde a la fase DS (entre las dos temperaturas de transición obtenidas por DSC y consignadas en la Tabla 5.1). Se representan con símbolos sin relleno los datos obtenidos en el presente estudio que son de validez dudosa por estar afectados por calores de transición. Se incluyen, como referencia, medidas de Yarborough & Kuan [32], Wada et al. [33], Bogatov et al. [34], así como la correlación propuesta por Yaws [35].

Un examen atento de los datos consignados en la en la Tabla B2 del Anexo B muestra que, en general, los datos válidos correspondientes a la fase sólida ordenada (OS) tienen una incertidumbre más grande que los datos correspondientes a la fase líquida (IL). Como ya se comentó con anterioridad, este hecho es esperado porque, en fase sólida, las parafinas serán, en general, policristalinas.

No hay muchos datos de $\lambda(T)$ para los n-alcanos investigados que estén disponibles en la literatura científica arbitrada, en particular para el estado sólido. Además, lo poco que hay disponible es en algunos casos ya bastante antiguo. La comparación entre las medidas realizadas en esta Tesis Doctoral y los datos disponibles se ha realizado gráficamente. La Figura 5.6 para el n-pentadecano, la Figura 5.7 para el n-heptadecano y la Figura 5.8 para el n-nonadecano, muestran los datos experimentales $\lambda(T)$ presentados en la Tabla B2 del Anexo B (círculos con relleno) junto con los datos de validez limitada afectados por calores latentes (círculos sin relleno) valores disponibles en la literatura (símbolos varios, según se indica en cada caso) y algunas correlaciones de referencia. En cada una de las tres figuras se ha indicado con líneas verticales las dos temperaturas de transición de fase obtenidas del análisis DSC y reportadas en la Tabla 5.1. Por consiguiente, la región rayada entre estas dos líneas representa, en cada caso, la región de estabilidad de la fase sólida intermedia (DS).

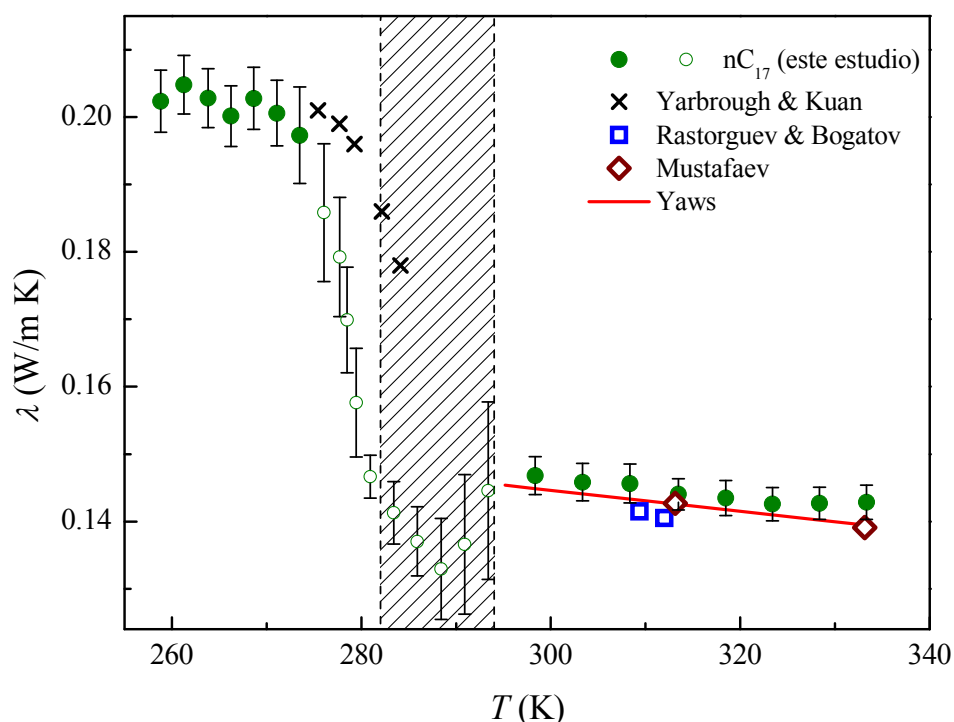


Figura 5.7. La conductividad térmica medida para el n-heptadecano (nC_{17}) en función de la temperatura, junto con datos de la literatura disponibles según se indica. El área modelada corresponde a la fase DS (entre las dos temperaturas de transición obtenidas por DSC y consignadas en la Tabla 5.1). Se representan con símbolos sin relleno los datos obtenidos en el presente estudio que son de validez dudosa por estar afectados por calores de transición. Se incluyen, como referencia, medidas de Yarbrough & Kuan [32], Rastorguev & Bogatov [36], Mustafaev [37], así como la correlación propuesta por Yaws [35].

Un simple vistazo a la Figura 5.6 para el nC_{15} , la Figura 5.7 para el nC_{17} o la Figura 5.8 para el nC_{19} muestra que el número de datos para la fase sólida ordenada (OS) publicados en revistas especializadas es muy limitado. De hecho, sólo pudimos localizar un artículo de Yarbrough y Kuan [32] que contiene datos únicamente para el nC_{15} y el nC_{17} obtenidos mediante un método de estado estacionario. En cualquier caso, se observa en la Figura 5.6 y en la Figura 5.7 un acuerdo razonable con las medidas realizadas en este estudio, particularmente bueno para el caso del nC_{17} . Se presenta una mayor diferencia en las mediciones para el nC_{15} sólido, aunque se puede todavía concluir que nuestros valores se comparan razonablemente con los de Yarbrough y Kuan [32]. En cualquier caso, para valorar correctamente estas conclusiones, debe tenerse en cuenta que algunos de los datos de Yarbrough y Kuan [32] parecen referirse a la fase sólida desordenada (DS), para los que no hemos podido realizar mediciones confiables en este estudio.

Existen más datos disponibles para $\lambda(T)$ en el estado líquido (IL). Wada et al. [33] midieron n-pentadecano a varias temperaturas, así como Bogatov et al. [34] que informaron de hasta 5 puntos de datos a presión atmosférica en el mismo intervalo de temperatura cubierto en este estudio, ver Figura 5.6. Para el heptadecano nC_{17} , Rastorguev y Bogatov [36] informaron de un par de datos a presión atmosférica; mientras que en un trabajo más amplio, Mustafaev [37] reportó varios puntos experimentales a presión atmosférica tanto para el nC_{17} como para el nC_{19} . Todos estos datos experimentales disponibles se han añadido en la Figura 5.7 y en la Figura 5.8 con diferentes símbolos, según se indica. Además de estos valores experimentales publicados en revistas científicas arbitradas, también existen correlaciones empíricas disponibles online propuestas por Yaws [35] para los n-alcanos lineales en fase líquida. Como referencia, también hemos trazado en las tres figuras las correlaciones de Yaws [35] con curvas de color rojo. En general, se observa un buen acuerdo, dentro de la precisión 3% estimada para

las presentes mediciones, entre la literatura y nuestros datos de la Tabla B2 del Anexo B. Sin embargo, cabe mencionar que los datos obtenidos por nosotros para el estado líquido parecen ser sistemáticamente unos pocos tantos por ciento más elevados que las referencias disponibles.

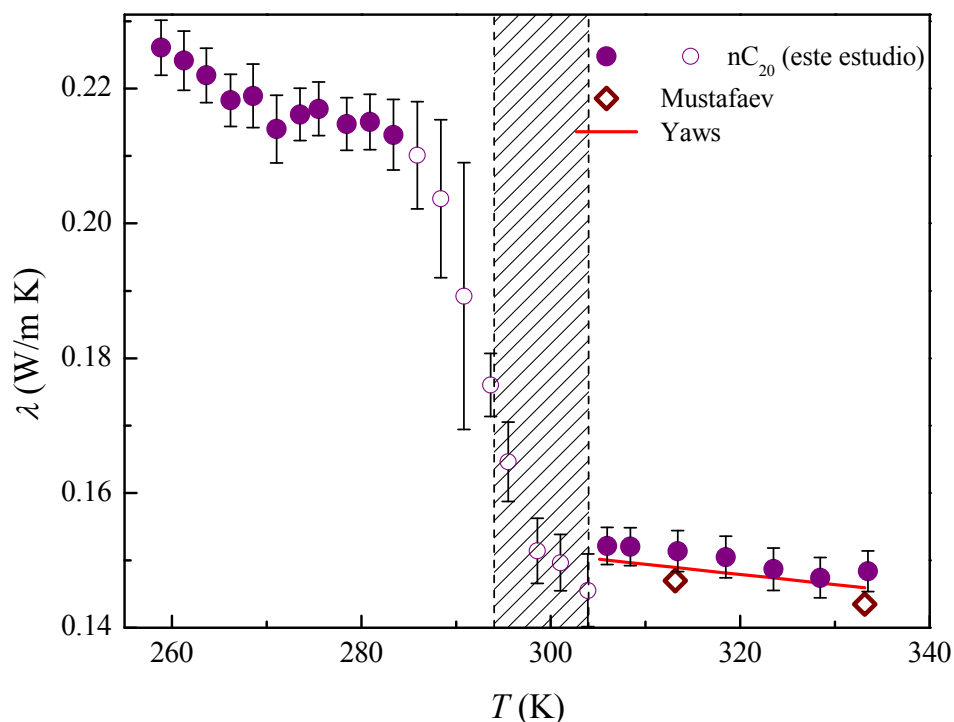


Figura 5.8. La conductividad térmica medida para el n -nonadecano (nC_{19}) en función de la temperatura, junto con datos de la literatura disponibles según se indica. El área modelada corresponde a la fase DS (entre las dos temperaturas de transición obtenidas por DSC y consignadas en la Tabla 5.1). Se representan con símbolos sin relleno los datos obtenidos en el presente estudio que son de validez dudosa por estar afectados por calores de transición. Se incluyen, como referencia, medidas de Mustafaev [37], así como la correlación propuesta por Yaws [35].

Aparte de los datos de la literatura que se muestran en la Figura 5.6, la Figura 5.7 y la Figura 5.8, Holmen et al. [38] informaron datos de λ para el nC_{17} y el nC_{19} a sus respectivas temperaturas de fusión, tanto para el líquido (IL) como para la fase sólida (DS, se supone⁵¹). Los valores de λ de Holmen et al. [38] para la fase líquida son aproximadamente un 50% mayores que los valores obtenidos en el presente estudio y en otras referencias. Además, Holmen et al. [38] no encontraron ninguna diferencia entre los valores de λ para el sólido y para el líquido en el nC_{17} y en el nC_{19} . Consideramos los datos de Holmen et al. [38] como poco fiables. Por otra parte, Forsman y Andersson [39] informaron datos de λ para los tres alcanos investigados aquí, incluyendo la región de cambio de fase sólido / líquido, pero a una presión de 30 MPa. Sus resultados no son cuantitativamente comparables a los nuestros, ya que la λ de estas parafinas parece depender fuertemente de la presión, como ellos mismos concluyen [39]. En cualquier caso, los datos de [39] sí confirman cualitativamente la discontinuidad de salto finito que encontramos aquí para λ al comparar las fases OS e IL. Las medidas de Forsman y Andersson [39] incluyen algunos datos para la fase intermedia DS, que aparentemente muestra una discontinuidad de salto finito tanto con OS como con IL. Como se ha comentado reiteradamente, con nuestro sistema experimental no podemos obtener valores fiables para la λ de esa fase.

⁵¹ Los autores [38] no distinguen entre fases sólidas

Las conclusiones que se pueden sacar de la Figura 5.6 para el nC_{15} , de la Figura 5.7 para el nC_{17} o de la Figura 5.8 para el nC_{19} , así como del examen de los datos numéricos consignados en la Tabla B2 del Anexo B, es que el $\lambda(T)$, tanto en la fase líquida como en la sólida, aumenta con el número de átomos de carbono que contiene la cadena del alcano lineal. En cuanto a la dependencia con la temperatura, un vistazo a los datos actuales que se muestran en las figuras muestra que la $\lambda(T)$ de estos n-alcanos disminuye ligeramente con el aumento de la temperatura en la fase IL, como igualmente se concluye de forma consistente por todas las referencias disponibles. Para la fase sólida ordenada (OS) las mediciones actuales parecen sugerir un comportamiento similar, sin embargo, debido a la incertidumbre intrínseca grande, tal conclusión es menos segura que en el caso de la fase líquida. Al respecto, debe tenerse en cuenta que los datos de alta presión disponibles para esta fase OS [39] parecen confirmar que esta tendencia es real. A pesar de no ser capaz de obtener datos fiables para la fase intermedia, DS, lo que muestran de forma inequívoca la Figura 5.6, la Figura 5.7 y la Figura 5.8, es que la conductividad térmica de los alcanos lineales impares presenta una discontinuidad de salto finito en la transición de fase (global) sólido - líquido. Por lo tanto, los valores de $\lambda(T)$ obtenidos en estado líquido no pueden de ninguna manera fiable ser usados para el estado sólido. Nuestra investigación actual tiene la ventaja de haber obtenido esta conclusión mediante la medición de la misma muestra, en estados sólido y en estado líquido, con la misma técnica experimental y método de reducción de datos.

5.6 Referencias

- [1] Maroncelli M, Qi SP, Strauss HL, Snyder RG. Nonplanar Conformers and the Phase Behavior of Solid n- Alkanes. *J Am Chem Soc.* 1982;104:6237-47.
- [2] Dirand M, Bouroukba M, Chevallier V, Petitjean D. Normal alkanes, multialkane synthetic model mixtures, and real petroleum waxes: crystallographic structures, thermodynamic properties and crystallization. *J Chem Eng Data.* 2002;47:115-43.
- [3] Müller A. An X-Ray Investigation of Normal Paraffins Near Their Melting Points. *Proceedings of the Royal Society. London: The Royal Society;* 1932. p. 514-30.
- [4] Doucet J. X-ray study of the "rotator" phase of the odd-numbered paraffins $C_{17}H_{36}$, $C_{19}H_{40}$, and $C_{21}H_{44}$. *J Chem Phys.* 1981;75:1523-9.
- [5] Chazhengina SY, Kotelnikova EN, Filippova IV, Filatov SK. Phase transitions of n-alkanes as rotator crystals. *J Mol Struct.* 2003;647:243-57.
- [6] Smith AE. The Crystal Structure of the Normal Paraffin Hydrocarbons. *J Chem Phys.* 1953;21:2229-31.
- [7] Vélez C, Ortiz de Zárate JM, Khayet M. Thermal properties of n-pentadecane, n-heptadecane and nonadecane in the solid/liquid phase change region. *Int J Therm Sci.* 2015;94:139-46.
- [8] Mehling H, Cabeza LF. Heat and Cold Storage with PCM - An up to date introduction into basics and applications. . Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag; 2008.
- [9] <http://webbook.nist.gov/>.
- [10] Finke HL, Gross ME, G. Waddington, Huffman HM. Low-temperature thermal data for the nine normal paraffin hydrocarbons from octane to hexadecane. *J Am Chem Soc.* 1954;76:333-41.
- [11] Messerly JF, Guthrie GB, Todd SS, Finke HL. Low-temperature thermal data for n-pentane, n-heptadecane, and n-octadecane. *J Chem Eng Data.* 1967; 12:338-46.
- [12] Metivaud V, Rajabalee F, Oonk HAJ, Mondieig D, Haget Y. Complete determination of the solid (RI)-liquid equilibria of four consecutive n-alkane ternary systems in the range $C_{14}H_{30}$ - $C_{21}H_{44}$ using only binary data. *Can J Chem.* 1999;77:332-9.
- [13] Huang D, Simon SL, McKenna GB. Chain length dependence of the thermodynamic properties of linear and cyclic alkanes and polymers. *J Chem Phys.* 2005;122:84907.

- [14] Larsson K. Arrangement of Rotating Molecules in the High-temperature Form of Normal Paraffins. *Nature*. 1967;213:383-4.
- [15] Freund M, Csikós R, Keszthelyi S, Mózes GY. *Paraffin Products: Properties, Technologies, Applications*. Amsterdam: Elsevier; 1982.
- [16] Montenegro R, Landfester K. Metastable and Stable Morphologies during Crystallization of Alkanes in Miniemulsion Droplets. *Langmuir*. 2003;19:5996-6003.
- [17] Dovnar DV, Lebedinskii YA, Khasanshin TS, Shchemelev AP. The thermodynamic properties of n-pentadecane in the liquid state, determined by the results of measurements of sound velocity. *High Temp*. 2001;39:835-9.
- [18] Bessières D, Saint-guirons H, Daridon JL. Thermodynamic Properties of Liquid n-Pentadecane. *Phys Chem Liq*. 2001;39:301-13.
- [19] Dadgostar N, Shaw JM. A predictive correlation for the constant-pressure specific heat capacity of pure and ill-defined liquid hydrocarbons. *Fluid Phase Equilib*. 2012;313:211-26.
- [20] Ruzicka V, Zabransky M, Majer V. Heat capacities of organic compounds in liquid state II. C1 to C18 n-alkanes. *J Phys Chem Ref Data*. 1991;20:405-44.
- [21] van.Miltenburg JC. Fitting the heat capacity of liquid n-alkanes: new measurements of n-heptadecane and n-octadecane. *Thermochim Acta*. 2000;343:57-62.
- [22] van.Miltenburg JC, Oonk HAJ, Metivaud V. Heat capacities and derived thermodynamic functions of n-nonadecane and n-eicosane between 10 K and 390 K. *J Chem Eng Data*. 1999;44:715-20.
- [23] Wilhoit RC, Marsh KN, Hong X, Gadalla N, Frenkel M. *Densities of Aliphatic Hydrocarbons: Alkanes. Thermodynamic Properties of Organic Compounds and their Mixtures*. Berlin: Springer-Verlag; 1996.
- [24] Nyburg SC, Potworowski JA. Prediction of unit cells and atomic coordinates for the n-alkanes. *Acta Crystallogr*. 1973;B29:347- 51.
- [25] Craig SR, Hastie GP, Roberts KJ, Sherwood JN. Investigation into the structures of some normal alkanes within the homologous series C13H28 to C60H122 using high-resolution synchrotron X-ray powder diffraction. *J Mater Chem*. 1994;4:977-81.
- [26] Xie B, Shi H, Jiang S, Zhao Y, Han CC, Xu D, et al. Crystallization behaviors of n-nonadecane in confined space: observation of metastable phase induced by surface freezing, . *J Phys Chem B*. 2006;110:14279-82.
- [27] Gerson AR, Roberts KJ, Sherwood JN. X-ray powder diffraction studies of alkanes: unit-cell parameters of the homologous series C18H38 to C28H58. *Acta Cryst*. 1991;B47:280-4.
- [28] Broadhurst MG. Extrapolation of the Orthorhombic n-Paraffin Melting Properties to Very Long Chain Lengths. *The Journal of Chemical Physics*. 1962;36:2578.
- [29] Chevallier V, Petitjean D, Ruffier-Meray V, Dirand M. Correlations between the crystalline long c-parameter and the number of carbon atoms of pure n-alkanes *Polymer*. 1999;21:5953-56.
- [30] Vélez C, Khayet M, Ortiz de Zárate JM. Temperature-dependent thermal properties of solid/liquid phase change even-numbered n-alkanes: n-Hexadecane, n-octadecane and n-eicosane. *Appl Energy*. 2015;143:383-94.
- [31] Ortiz de Zárate JM, Hita JL, Khayet M, Legido JL. Measurement of the thermal conductivity of clays used in pelotherapy by the multi-current hot-wire technique. *Appl Clay Sci*. 2010;50:423-6.
- [32] Yarbrough DW, Kuan CL. The thermal conductivity of solid n-eicosane, n-octadecane, n-heptadecane, n-pentadecane, and n-tetradecane. In: Hust JG, editor. *Proceedings of the 17th International Thermal Conductivity Conference*. Gaithersburg, Maryland, USA: Plenum Press; 1981. p. 265-74.
- [33] Wada Y, Nagasaka Y, Nagashima A. Measurements and correlation of the thermal conductivity of liquid n-paraffin hydrocarbons and their binary and ternary mixtures. *Int J Thermophys*. 1985;6:251-65.

- [34] Bogatov GF, Rastorguev YL, Grigorev BA. Thermal conductivity of normal hydrocarbons at high pressures and temperatures. *Chem Tech Fuels Oil+*. 1969;5:651-3.
- [35] Yaws CL. Handbook of thermodynamic and physical properties of chemical compounds. Norwich, N.Y: Knovel; 2003.
- [36] Rastorguev YL, Bogatov GF. Thermal conductivity of n-heptadecane and noctadecane at high pressures and temperatures. . *Chem Tech Fuels Oil+*. 1972;8:176-9.
- [37] Mustafaev RA. Thermal conductivity of higher saturated n-hydrocarbons over wide ranges of temperature and pressure. *J Eng Phys thermophys*. 1973;24:465-9.
- [38] Holmen R, Lamvik M, Melhus O. Measurements of the thermal conductivities of solid and liquid unbranched alkanes in the C16-to-C19 range during phase transition. *Int J Thermophys*. 2002;23:27-39.
- [39] Forsman H, Andersson P. Thermal conductivity at high pressure of solid odd-numbered n-alkanes ranging from C₉H₂₀ to C₁₉H₄₀. *J Chem Phys*. 1984;80:2804-7.

Capítulo 6. Medidas con longitud de hilo reducida

En el presente capítulo se presenta un estudio detallado de las medidas de la conductividad térmica con hilos de platino (Pt) de diferente longitud. Los hilos utilizados hasta el momento tenían unos 20 cm de longitud, y su calibrado fue estudiado en el capítulo 3. En este capítulo se presentan las medidas de calibrado correspondientes a 3 hilos de diferentes longitudes: 11.5 cm, 6 cm y 4 cm.

El estudio que se presenta en este capítulo se ha realizado con la intención de reducir la longitud del hilo de platino (Pt) y, por consiguiente, disminuir también el volumen de muestra necesario en la célula de medida. Esta reducción en el volumen de la muestra es importante para el caso de los nanofluidos que serán estudiados en el Capítulo 7, ya que disminuye los costes de forma relevante.

La sección 6.1 contiene una discusión desde un punto de vista teórico sobre la influencia de la longitud del hilo en el resultado de las medidas THW. En la sección 6.2 se describe la calibración de los tres hilos de longitud reducida empleados, siguiendo las pautas establecidas en la Sección 3.3 del Capítulo 3. Finalmente, en la sección 6.3, presentaremos las medidas de la conductividad térmica, tanto para el agua en estado sólido (hielo) como para uno de los hidrocarburos estudiados con anterioridad como es el caso del n-eicosano ($C_{20}H_{42}$).

6.1 Influencia de la longitud finita del hilo

En la Sección 1.3 acerca de la teoría del hilo caliente se supuso implícitamente que la longitud del hilo es infinita. En el Capítulo 3 se demostró que esa aproximación es razonablemente buena para hilos de platino (Pt) con $50\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro y una longitud L de aproximadamente 20 cm. En este capítulo estudiaremos la influencia de la longitud finita del hilo sobre los resultados obtenidos para la λ de las muestras analizadas. Mantendremos el diámetro del hilo constante ($2r_0 = 50\text{ }\mu\text{m}$). Este problema ha sido ampliamente estudiado con anterioridad desde un punto de vista teórico por Blackwell [1, 2] y por Healy et al. [3], y más recientemente por Elustondo et al. [4] y Liang [5]. A continuación resumimos las conclusiones de esos trabajos.

Repasando la teoría presentada en el Capítulo 1, recordamos que el problema es el de un hilo metálico de longitud infinita sumergido en un medio homogéneo, también infinito y no conductor de la electricidad. A partir de una temperatura inicial uniforme, se hace circular una corriente eléctrica por el hilo para un tiempo $t > 0$, lo que disipa energía por efecto Joule convirtiendo al hilo en una fuente lineal de calor de radio nulo, ubicada en el eje vertical y que con un flujo de calor constante por unidad de longitud \dot{q} (W m^{-1}). Este es un problema unidimensional a lo largo de la dirección radial, que se resuelve convenientemente en coordenadas cilíndricas. Como se estudió en la Sección 1.3, cuando $a_T t / r_0^2 \gg 1$, el aumento de la tempera-

tura del hilo está dado por la Ecuación (1.34) que, para el propósito del presente Capítulo, reescribiremos ahora como:

$$\Delta T = \frac{\dot{q}}{4\pi\lambda} (\ln(4Fo) - \gamma) , \quad (6.1)$$

donde se ha introducido el número de Fourier (ver Ecuación 3.2):

$$Fo = \frac{a_T t}{r_0^2} \quad (6.2)$$

con a_T y λ la difusividad térmica y la conductividad térmica del medio que rodea al hilo, respectivamente. En la Ecuación (6.2) r_0 es el radio del hilo caliente y en la Ecuación (6.1), γ es la constante de Euler (0.5772). Como ya se indicó en el Capítulo 1, el hecho de que el radio del hilo sea no nulo, no modifica el resultado asintótico (6.1) a tiempos (números de Fourier) suficientemente largos, $Fo \gg 1$. Como ya se discutió en la Sección 1.3, de la ecuación (6.1) se sigue que la conductividad térmica del medio se puede determinar por

$$\lambda = \frac{\dot{q}}{4\pi} \left/ \left(\frac{dT}{d\ln t} \right) \right. \quad (6.3)$$

donde $(dT/d\ln t)$ indica la pendiente de la recta T frente a $\ln t$, que en la Sección 1.3 se denotó con la letra b , ver ecuación (1.37). La ecuación (6.1) indica una relación lineal entre la temperatura y el logaritmo neperiano del tiempo, cuando el tiempo es lo suficientemente largo ($Fo \gg 1$). De acuerdo con (6.3), la conductividad térmica del medio que rodea al hilo puede calcularse a partir de la pendiente de una gráfica de temperatura frente al logaritmo neperiano del tiempo, si se conoce la potencia disipada por unidad de longitud, \dot{q} . La ecuación (6.3) es la fórmula más general que se utiliza para calcular la conductividad térmica a partir de datos experimentales [5, 6] y es la que, de hecho, hemos utilizado en las medidas presentadas en los Capítulos 4 y 5.

En una realización práctica del método THW, tanto la muestra medida como el hilo caliente son finitos, y difieren del supuesto de longitud y tamaño infinito. Podría pensarse que, si la muestra y la longitud del hilo son lo suficientemente grandes, teniendo en cuenta que en la práctica sólo se utiliza el límite asintótico de números de Fourier grandes⁵², esas influencias no modifican la ecuación (6.3). Eso es cierto, como ya se ha comentado, en el caso del radio no nulo del hilo. Sin embargo, como veremos aquí, la dimensión finita sí que modifica el modelo ideal (6.3) incluso para $Fo \gg 1$. Por consiguiente, el análisis de errores introducidos por la longitud finita es necesario para el cálculo de la conductividad térmica de una muestra y es necesario definir con precisión los criterios para que las dimensiones elegidas sean suficientemente grandes [5]. El objetivo de esta Sección es presentar las investigaciones teóricas sobre los errores en λ debidos a la longitud finita del hilo, y establecer la relación de aspecto mínima, entre la longitud y el diámetro del hilo caliente ($\eta = L/2r_0$), para que la hipótesis de infinitud pueda considerarse válida y se puede seguir usando (6.3) en la práctica.

Más en concreto, lo que nos proponemos determinar teóricamente es la longitud mínima del hilo para una precisión dada de antemano en λ . Este problema ha sido estudiado por Blackwell en dos artículos consecutivos (1953 y 1956) [1, 2]. En su primer artículo [1] Blackwell consideró un conductor cilíndrico de radio r_0 y de longitud en principio infinita, pero que está en su ma-

⁵² Aunque no tan grandes como para que aparezca convección en el sistema, ver Sección 3.2.

por parte aislado, de tal forma que disipa calor (\dot{q} , por unidad de longitud) sólo en un segmento finito, $|z| < L/2$. En este primer trabajo [1], la conductividad térmica del material del hilo se sigue suponiendo infinita, y su la capacidad calorífica nula. Con las condiciones de contorno adecuadas, Blackwell [1] resolvió la ecuación del calor cuando un dispositivo de este tipo se sumerge en un medio infinito, despreciando posibles resistencias de contacto tipo Kapitza, e imponiendo temperatura constante del medio en el infinito. A diferencia de la teoría de la Sección 1.3 y debido a la longitud finita de la zona activa del hilo, el flujo de calor no será únicamente en la dirección radial, habrá también un flujo axial o longitudinal de calor (en la dirección del propio hilo) que Blackwell [1] incluye en sus cálculos. El desarrollo teórico es largo y no muy informativo, por lo que omitiremos aquí el detalle y citaremos únicamente el resultado final. Para el régimen asintótico de tiempos largos, $Fo = a_T t / r_0^2 \gg 1$, Blackwell pudo demostrar que [1]:

$$\lambda = (1 - N) \left[\frac{\dot{q}}{4\pi} \left/ \left(\frac{dT}{d\ln r} \right)_{r=r_0, z=0} \right. \right] \quad (6.4)$$

con

$$N = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{L}{4\sqrt{a_T t}} \right) = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{1}{2} \eta \operatorname{Fo}^{-0.5} \right) \quad (6.5)$$

donde $\eta = L/2r_0$ es la relación de aspecto entre la longitud L y el diámetro del hilo. La ecuación (6.4) muestra que N es el error relativo que se comete al evaluar la conductividad térmica despreciando el flujo axial (o, equivalentemente, suponiendo longitud de hilo infinita). Efectivamente, cuando $\eta \rightarrow \infty$ la corrección $N \rightarrow 0$, es decir, para relaciones de aspecto η muy grandes la ecuación (6.4) se reduce a (6.3). El error N es función del número de Fourier Fo y de la relación de aspecto η . Como se indicó en la Sección 3.2, en nuestros experimentos, para evitar la convección, ya se ha establecido un límite superior: $Fo \leq 200$. Un análisis numérico de la ecuación (6.5) muestra que, para $Fo = 200$, cuando la relación de longitud / diámetro está por encima de $\eta = 60$, el error máximo que se comete al evaluar λ con $N = 0$ es inferior al 1%. Los valores de la relación de aspecto η para los diferentes hilos utilizados en esta Tesis Doctoral son las siguientes: Para los hilos utilizados en los Capítulos 4 y 5, como ya se indicó en su momento, $\eta = 4000$. Para los tres hilos de longitud reducida que estudiamos en el presente capítulo tenemos: $\eta = 2300$ para el hilo H3 ($L_3 = 11.5$ cm), $\eta = 1200$ para el hilo H4 ($L_4 = 6$ cm) y $\eta = 800$ para el hilo H5 ($L_5 = 4$ cm). En todos los casos, el valor de la relación de aspecto η de nuestros hilos, ya sean largos o de longitud reducida, cumple con holgura el criterio que se obtiene de la teoría de Blackwell [1] ($\eta > 60$). Por consiguiente, incluso en el caso de los hilos más cortos, sigue siendo adecuado el tratamiento de datos basado en la ecuación (6.3) que desprecia la conducción axial de calor, tal y como fue descrito en el Capítulo 3. Por supuesto, debe tenerse en cuenta que, además de este criterio, el tamaño de la muestra debe de ser lo suficientemente grande como para que el aumento de temperatura en los límites (donde acaba la muestra y empieza la pared de la célula de medida) pueda considerarse también despreciable.

En un segundo trabajo [2], Blackwell introdujo correcciones adicionales a la ecuación (6.5) debidas a la conductividad térmica y la capacidad calorífica finitas del material del hilo, y también a la existencia de una resistencia de contacto (Kapitza) no nula entre el hilo y la muestra. La relevancia práctica de este segundo trabajo [2] ha sido discutida en detalle por Elustondo et al. [4]. Resulta que, aunque el segundo trabajo de Blackwell [2] tiene un indudable interés teó-

rico, a efectos prácticos [4] las correcciones que introducen estos nuevos efectos son todavía menores que las debidas al flujo axial de calor (longitud finita del hilo) de la ecuación (6.4). Como consecuencia, esas correcciones adicionales del segundo trabajo de Blackwell [2] están bastante por debajo de nuestros errores experimentales y no las vamos a detallar aquí, limitando nuestro análisis al primer trabajo de Blackwell [1], ecuaciones (6.4) y (6.5).

Concluimos que, con las salvedades oportunas, el estudio teórico de la presente sección nos da confianza en la posibilidad de realizar medidas con hilos más cortos, lo que en nuestro caso también supone una reducción importante en la cantidad de muestra necesaria. Como las medidas con nanofluidos que se presentan en el Capítulo 7 exigen el uso de muestras de pequeño volumen, las realizaremos con hilos cortos. En lo que queda del presente Capítulo 6 presentaremos las series preliminares de prueba y calibración que se han realizado con esos hilos cortos, de forma semejante a la Sección 3.3 para los hilos más largos. Como veremos, estas series preliminares confirman las conclusiones del análisis teórico de la presente sección.

6.2 Calibrado de hilos cortos

Tras el estudio teórico de la sección anterior, adoptaremos para los hilos cortos el mismo procedimiento de medida, análisis y reducción de datos que se discutió en el Capítulo 3 para los hilos más largos. Ello incluye un calibrado previo de los hilos, que se ha realizado siguiendo las pautas establecidas en la Sección 3.3, salvo algunas pequeñas variaciones como modificar los rangos de intensidad a usar en los calentamientos individuales del hilo y la velocidad de adquisición programada en el Keithley 2400, como se discute en detalle más adelante.

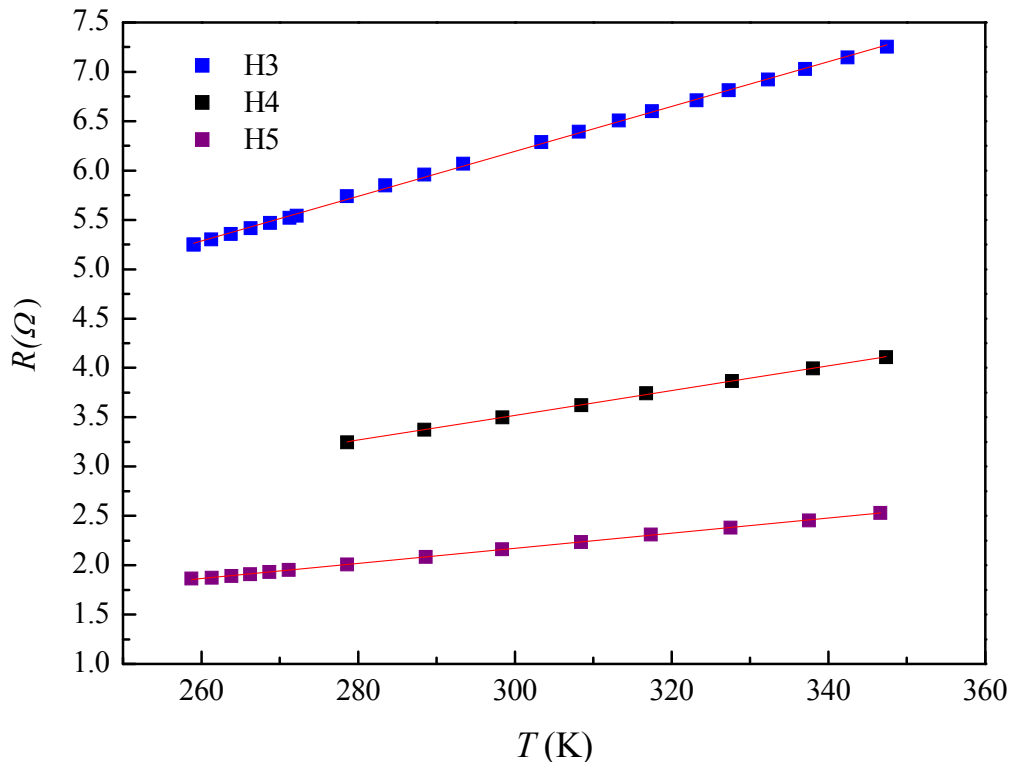


Figura 6.1: Resistencia eléctrica R en función de la temperatura T obtenida durante la calibración de los hilos (H3, H4 y H5) de Platino (Pt) sumergidos en agua destilada en estado líquido. Las líneas continuas representan ajustes lineales por mínimos cuadrados, cuyos resultados numéricos se reportan en la Tabla 6.1

Como ya se adelantó hemos utilizado tres hilos distintos de diferentes longitudes (H3, H4 y H5) con los que hemos realizado series previas de calibración con agua destilada. Un primer paso en el proceso de calibración es, para cada hilo y cada temperatura, promediar las lecturas $\{T_0, R_0\}$ antes de cada calentamiento individual, como se indicó en la Sección 3.3.1. De esta manera se determina experimentalmente la dependencia $R_0(T)$. En la Figura 6.1 se presenta la resistencia eléctrica de cada uno de los tres hilos cortos utilizados en función de la temperatura, en el intervalo de 258-348 K y cuando están rodeados por agua. Al igual que en la Figura 3.5 para los hilos largos, la dependencia de la resistencia (R) con la temperatura en la Figura 6.1 muestra una tendencia lineal en los tres casos. Es interesante señalar que para los hilos H3 y H5, la Figura 6.1 incluye medidas realizadas tanto con agua líquida como con agua en estado sólido (hielo). Como era de esperar, no se observa ninguna discontinuidad en la resistencia eléctrica del hilo asociada al cambio de fase de la muestra. De un ajuste lineal por minimización chi-cuadrado, usando los errores individuales de cada medida, se obtiene para cada hilo (H3, H4 y H5) las pendientes y ordenadas en el origen que se reportan en la Tabla 6.1. Se observa, tanto gráficamente en la Figura 6.1 como numéricamente en la Tabla 6.1, una importante variación de la resistencia eléctrica con la longitud del hilo, siendo R_0 menor cuanto más pequeña es la longitud del hilo.

De las Ecuaciones que se presentan en la Tabla 6.1, para cada uno de los hilos (H3, H4 y H5), se obtienen directamente los valores de m (Ω/K), pendiente de la recta $R_0(T)$ que aparece en las ecuaciones (1.35) y (1.36), y que serán utilizados posteriormente para el análisis de los resultados obtenidos con cada hilo. Al igual que en el caso de la Tabla 3.1, llamamos la atención sobre el valor pequeño de la resistencia eléctrica en el cero absoluto, algo esperable al ser el Pt muy buen conductor de la electricidad (en teoría, esa resistencia a $T = 0$ K debería ser cero).

Tabla 6.1: Ecuaciones de la resistencia en función de la temperatura para los hilos (H3, H4 y H5) de longitud reducida cuando están sumergidos en agua destilada. Las expresiones se obtienen por ajuste lineal de los datos representados en la Figura 6.1. La resistencia eléctrica R se mide en Ω y la temperatura T en K. Para los hilos H3 y H5 se han tenido en cuenta puntos en los que el agua está en estado sólido (hielo)

	Agua destilada
Hilo 3	$R_0(T) = 0.02198T - 0.38244$
Hilo 4	$R_0(T) = 0.01255T - 0.2471$
Hilo 5	$R_0(T) = 0.00763T - 0.11533$

A continuación, y usando la ecuación (3.3), se han determinado, para cada hilo, los valores de la resistencia eléctrica R_{273} y del coeficiente de temperatura del Platino (Pt) α_{273} , ambos referidos a la temperatura $T = 273.15$ K. Del valor R_{273} , y a partir de la ecuación (3.4), también se calculó la longitud efectiva L_{eff} de cada uno de los tres hilos. En este último cálculo se usó para la resistividad eléctrica del Pt el mismo número que en el Capítulo 3: $\rho_{273} = 9.7 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$. Los valores numéricos obtenidos para estos tres parámetros se reportan en la Tabla 6.2.

Los valores de α_{273} son congruentes con los obtenidos con los hilos largos de 20 cm, que fueron reportados en la Tabla 3.2. Comparando α_{273} entre los distintos hilos, las diferencias son de 0.4% para los hilos H3 y H4 y de 1.3% para el hilo H7, consideramos que estas diferencias no son significativas, y que se corresponden bien con el valor tabulado para el coeficiente

de temperatura del Pt a la temperatura $T = 293.15 \text{ K}$, $\alpha_{293} = 3.9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ que se usa, por ejemplo, en la resistencia normalizada Pt100. Por otra parte, las longitudes efectivas L_{eff} obtenidas para cada hilo difieren en un 1.05%, 0.93% y 0.50%, para los hilos H3, H4 y H5, respectivamente, de las longitudes $L_3 = 11.50 \pm 0.05 \text{ cm}$, $L_4 = 6.00 \pm 0.05 \text{ cm}$ y $L_5 = 4.00 \pm 0.05 \text{ cm}$ medidas directamente con un catetómetro. Con respecto a estas diferencias, téngase en cuenta que, al cubrir los extremos del hilo con la resina epoxi se pierden varias decenas de milímetro en la longitud del hilo, resultando un tanto complicada su medida directa con el catetómetro. Es de señalar que el acuerdo entre las longitudes efectivas determinadas por la ecuación (3.4) es mejor aquí para los hilos cortos que en el de los hilos largos discutidos en la Sección 3.3.1.

Algunos autores como Cuenca et al. [7] han utilizado la técnica THW con una longitud efectiva de $0.096 \text{ m} \pm 0.011 \text{ m}$ que se encuentra dentro del rango de longitudes de hilo utilizadas en la presente tesis.

Tabla 6.2: Valores para la resistencia eléctrica del hilo a 273.15 K y del coeficiente de temperatura del Pt (a 273.15 K) que se obtienen, según la ecuación (2.3) de los datos de la Tabla 6.1.

	Agua destilada
Hilo 3	$R_{273} = 5.621 \Omega$ $\alpha_{273} = 3.910 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ $L_{\text{eff}} = 11.38 \text{ cm}$
Hilo 4	$R_{273} = 3.181 \Omega$ $\alpha_{273} = 3.945 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ $L_{\text{eff}} = 6.44 \text{ cm}$
Hilo 5	$R_{273} = 1.968 \Omega$ $\alpha_{273} = 3.875 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ $L_{\text{eff}} = 3.98 \text{ cm}$

De la misma forma que en la sección 3.3.3 y siguiendo las mismas pautas que para la calibración de los hilos H1 y H2, el parámetro $A = m/4\pi\lambda$ que aparece en la ecuación (3.5), se considerará una constante de calibración. Por consiguiente, antes de iniciar las medidas con las sustancias problema, cuya λ se desea determinar, se realizan series preliminares de calibración con agua destilada cuya la conductividad térmica es bien conocida. Comparando los valores medios obtenidos experimentalmente a distintas temperaturas para el cociente $R_0 l^3/b$ con los valores de la conductividad térmica de referencia, se puede inferir un valor de calibrado para la constante A , ver ecuación (3.5), que luego se utilizará en el análisis de los resultados en las series de medida. Para la calibración de los hilos cortos se utilizó únicamente agua destilada como sustancia de referencia, siguiendo la norma ASTM-D2717 [8].

Una diferencia con el Capítulo 3 es que la calibración de los hilos cortos se ha realizado en un rango de temperaturas mayor, entre 258 K y 348 K, que incluye temperaturas en las que el agua está en estado sólido (sólo para los hilos H3 y H5). Ello ha sido posible porque, al reducir el tamaño de la muestra, queda mucho volumen libre en el interior de la célula de medida y no hay problema para que el agua se congele en su interior. Los valores para la corriente eléctrica

de calentamiento han variado según el hilo y el estado (sólido o líquido) en que se encuentre la muestra a medir. Para el hilo H3 se ha usado el intervalo de 200 a 260 mA en sólido, con pasos de 10 mA y el intervalo de 160-260 mA en líquido, con pasos de 20 mA. Para el hilo H4 se ha usado el intervalo de 360-420 mA, con pasos de 10 mA en fase líquida, mientras que no se han realizado series de calibración en fase sólida. Para el hilo H5 se ha usado el intervalo de 500 a 540 mA, con pasos de 10 mA en fase sólida y el intervalo de 350-390 mA con pasos de 10 mA en fase líquida. Estas diferencias en el rango de intensidades eléctricas son debidas a la menor longitud del hilo, se busca que los incrementos totales en la temperatura del hilo sean parecidos (de entre 5 y 10 K) en todos los casos⁵³: Lo suficientemente grande para que el nivel señal/ruido en los valores de V vs t sea alto y no exista mucha dispersión en los datos; y lo suficientemente pequeño para que no aparezca la convección. Para facilitar esto último, también se modificó la velocidad de toma de datos para los hilos H4 y H5, que fueron obtenidas a una velocidad rápida "FAST", lo que es equivalente a realizar medidas de menor duración: 0.4 s frente a los 1.0 s habituales en los hilos largos. Cuanto más corto es el hilo es más fácil que aparezca la convección (ver Sección 3.2). Al reducir el tiempo de medida se reduce el número de Fourier, ver ecuación (3.2), con la intención de alejarnos lo más posible de números $Fo \approx 250$ que es donde se empieza la convección.

Similar al caso de los hilos largos, para cada hilo corto, y una vez estabilizada cada una de las temperaturas de trabajo, se ha ejecutado el software de medida "CONDUCT.EXE" durante un tiempo entre 6 y 8 horas. En ese periodo se han realizado de 100 a 300 calentamientos individuales del hilo, cuyos resultados han quedado almacenados en el correspondiente archivo "SCRIPT.TXT", según las especificaciones detalladas en la Sección 3.1.2.

Como ejemplo de los resultados experimentales en las series de calibración, se muestran en la Figura 6.2 representaciones gráficas semi-logarítmicas de algunas curvas individuales de calentamiento (diferencia de potencial frente al tiempo) para cada uno de los tres hilos cortos (H3, H4 y H5). Cada gráfica presenta 350 medidas individuales de diferencia de potencial, adquiridas en el intervalo de 7 ms-949 ms para el hilo H3⁵⁴, y de 4 ms-313 ms para los hilos H4 y H5⁵⁵, tras poner en marcha la fuente de intensidad. Se muestran resultados para el agua a 288 K y a 328 K, obtenidos con una intensidades $I = 200$ mA para H3 y $I = 360$ mA para H4 y H5. Las líneas continuas en la Figura 6.2 representan el ajuste a la ecuación (1.37) de los puntos experimentales $\{V, t\}$ adquiridos cuando ya se ha alcanzado el régimen asintótico de tiempos largos y antes de que aparezca la convección (ver Sección 3.2). Para asegurar que efectivamente se ha alcanzado dicho régimen asintótico, no se han tenido en cuenta en el ajuste los primeros 150 puntos, lo que corresponde a empezar el ajuste en 400 ms después de encender la fuente en el hilo H3. Para los hilos H4 y H5 en el ajuste no se tienen en cuenta los 200 primeros puntos, lo que corresponde empezar el ajuste en $t = 180$ ms. Además, para evitar utilizar puntos que pudieran estar afectados por la convección, tampoco se han utilizado en los ajustes los 10 últimos puntos adquiridos, lo que corresponde a terminar en 925 ms para H3 y en 305 ms para H4 y H5. Este criterio asegura que los números de Fourier experimentales estén por debajo de 250. Como en el caso de los hilos de mayor longitud (Sección 3.2), no se han observado desviaciones a tiempos largos de los datos registrados con respecto a las líneas de ajuste, lo que demuestra que las medidas en estado líquido están efectivamente libres de convección [9].

⁵³ Ver, también, la Sección 3.2 y, en particular, la Figura 3.4

⁵⁴ 350 puntos a la velocidad de adquisición 'MED' del multímetro

⁵⁵ 350 puntos a la velocidad de adquisición 'FAST' del multímetro

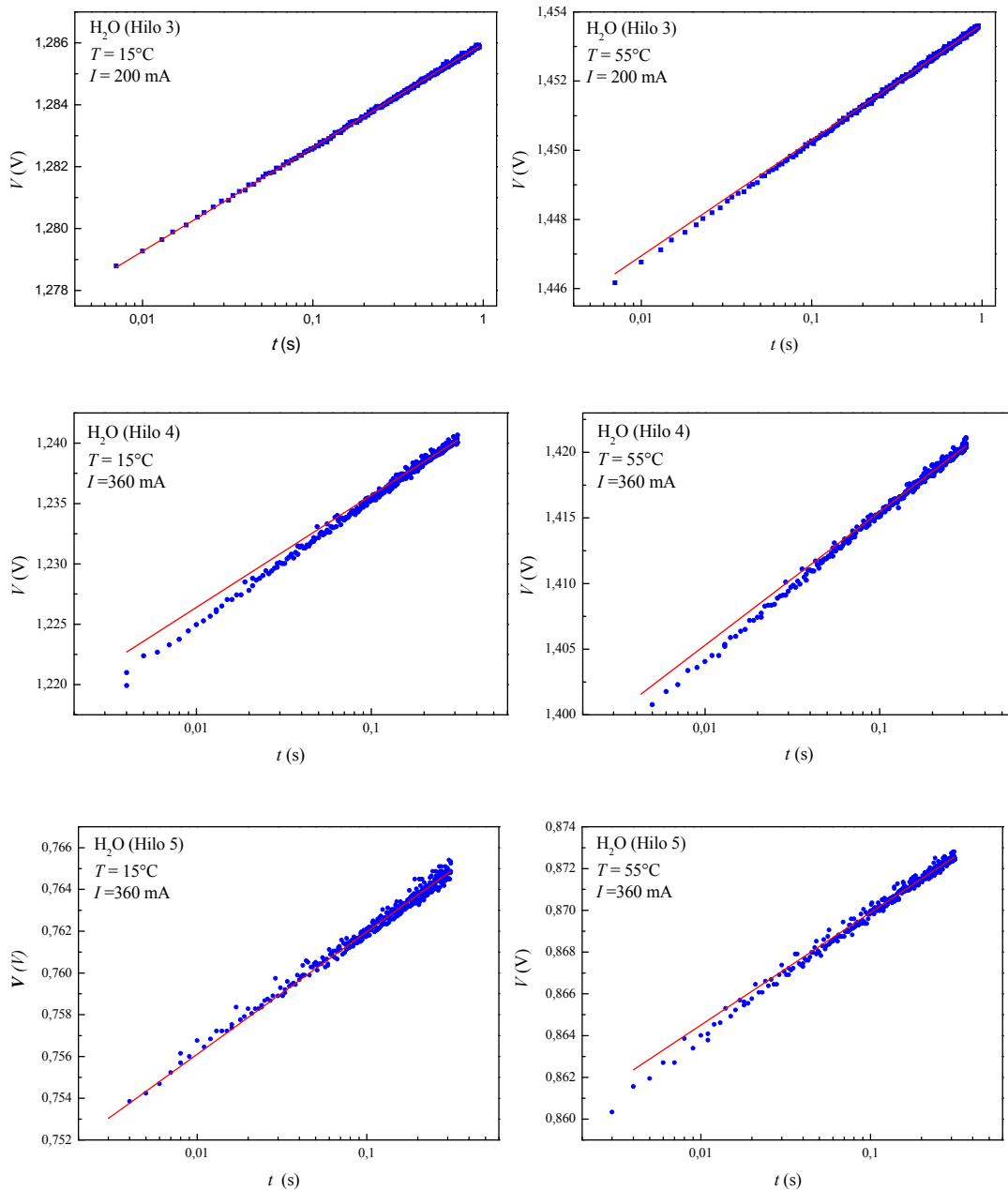


Figura 6.2: Ejemplos de curvas de calentamiento del hilo. Diferencia de potencial entre los extremos de los hilo de platino (Pt), H3, H4 y H5 según se indica, en función del tiempo a 288 K (izquierda) y a 328 K (derecha) cuando están sumergidos en agua destilada. La intensidad utilizada en las medidas mostradas es de 200 mA en H3 y de 360 mA en H4 y H5. La línea continua es el ajuste a las Ecs. (1.37) o (6.1), del régimen asintótico para tiempos largos.

En cuanto a las desviaciones a tiempos cortos que se observan en los gráficos de la Figura 6.2 con respecto a las ecuaciones (1.37) o (6.1), se debe señalar que si fuesen debidas exclusivamente a que no se haya alcanzado todavía el régimen asintótico de la exponencial integral⁵⁶, deberían mostrar una concavidad positiva en la representación semi-logarítmica de la Figura 6.2. Obviamente, no en todos los casos la concavidad es positiva, lo que demuestra que a tiempos muy cortos influyen otros factores como radio y longitud finitas del hilo [1-3] y posiblemente el tiempo que tarda el Keithley 2400 en establecer la corriente eléctrica en el valor fijado para el correspondiente calentamiento. Siempre hemos observado en las curvas de ca-

⁵⁶ Ver ecuaciones (1.33) y (1.34)

lentamiento una gran dispersión en la concavidad de las desviaciones a tiempos cortos. Finalmente, con respecto a la Figura 6.2 debemos comentar que el nivel de ruido es mayor, sobre todo en el caso de los hilos H4 y H5, comparado con curvas semejantes para los hilos largos que se presentaron en la Figura 3.6. Es indudable que, al reducir la longitud del hilo, la señal disminuye y el ruido asociado a la electrónica aparece en los resultados de forma más evidente. Se podría aumentar el ratio señal/ruido usando intensidades mayores, pero eso aumenta la probabilidad de la aparición de convección en las medidas con líquidos. Hemos elegido el rango de intensidades que se ha indicado como una solución de compromiso. Consideramos que, aunque las curvas de calentamiento con los hilos más cortos tienen un nivel de ruido más elevado, son todavía útiles y, como se verá más adelante, la reproducibilidad en el resultado obtenido para λ sigue siendo excelente.

Se debe mencionar que las medidas realizadas con los hilos cortos también se han sometido al análisis estadístico de la Sección 3.3.3. Cada vez que se terminó la adquisición de datos a una temperatura, el correspondiente archivo "SCRIPT.TXT" fue analizado. En general, al igual que en la Figura 3.8, no se detectó dependencia sistemática de los valores individuales de I^3R/b con la corriente eléctrica utilizada, lo que confirma una vez más la bondad del método multicorriente adoptado en el presente trabajo. En muchos casos se realizaron y visualizaron histogramas con la distribución de los valores individuales de I^3R/b , como los que se mostraron en la Figura 3.9 para H2. Sin embargo, en el caso de los hilos cortos, se ha adoptado un método más expedito en el análisis de datos y, simplemente, se ha tomado para $\langle I^3R/b \rangle$ la media aritmética de los valores individuales, mientras que para la dispersión se ha tomado la correspondiente desviación estándar. De esta forma simplificamos el proceso, evitando el ajuste de histogramas a Gaussianas. En cualquier caso, las diferencias entre adoptar un método u otro no han resultado significativas.

6.3 La conductividad térmica en función de la longitud del hilo

En principio, el parámetro A ($A = m/4\pi L$) que aparece en la ecuación (3.5) es una constante independiente de la temperatura y del líquido objeto de estudio. Su valor queda completamente determinado por la longitud del hilo y por el valor de m de la pendiente $R_0(T)$, que para los hilos de longitud reducida se reportó en la Tabla 6.1. Sin embargo, como se explicó en el Capítulo 3, en esta Tesis Doctoral y según la experiencia previa adquirida en nuestro laboratorio, se ha adoptado un método de medida relativo en el que, para cada hilo, se considera el parámetro A como una constante de calibrado, cuyo valor se infiere de comparar los valores medios obtenidos experimentalmente del cociente $\langle I^3R/b \rangle$ a distintas temperaturas, con los valores de la conductividad térmica de referencia ASTM-D2717 para la sustancia de calibrado (agua).

Como ya se indicó en el Capítulo 3, la norma ASTM-D217 no incluye valores de la conductividad térmica para el agua sólida (hielo). Sin embargo, en las series de calibrado con agua de los hilos H3 y H5 también se midieron temperaturas por debajo de 273 K. Por ese motivo, en la evaluación de la constante de calibrado, a los datos de λ para el agua líquida que ya se usaron en el Capítulo 3 [10-12], hemos añadido datos de la literatura para la λ del hielo [13-16].

Las gráficas de calibrado para los tres hilos: H3, H4 y H5, se muestran en una única Figura 6.3, donde se representan gráficamente los valores de $\lambda = A \langle I^3R/b \rangle$, obtenidos para el agua destilada en ambas fases sólida y líquida junto con datos de la literatura [10-16], usando ya para cada hilo el valor de A que se considera óptimo. Las barras de error se han calculado a partir de

la desviación típica de los valores de $I^3 R/b$ obtenidos de las curvas de calentamiento individuales a cada temperatura. Como ya se ha indicado, el número de medidas individuales a cada temperatura para las que se calcula la media y la desviación estándar oscila entre 100 y 300. En general, se observa en la Figura 6.3 un acuerdo satisfactorio, para los tres hilos, entre las medidas de calibrado y las de la literatura, con las salvedades que se comentarán más adelante.

Tabla 6.3: Valores óptimos de la constante de calibrado A y longitud aparente de los hilos (H3, H4 y H5)

	$A \text{ (}\Omega\text{K}^{-1}\text{m}^{-1}\text{)}$	$L_{\text{ap}} \text{ (cm)}$
Hilo 3 (H3)	0.01521	11.5
Hilo 4 (H4)	0.01664	6.0
Hilo 5 (H5)	0.01518	4.0

Los valores numéricos de la constante de calibrado A que se consideran óptimos se muestran en la Tabla 6.3 para cada uno de los tres hilos de longitud reducida. Esos son los valores que se han utilizado en las representaciones gráficas de la Figura 6.3. Es de señalar que, el valor de A adoptado para cada hilo es independiente de la temperatura y, por tanto, de si el agua está en estado sólido o líquido. A partir del valor m de la pendiente $R_0(T)$ que se presentó en Tabla 6.1 y usando la ecuación (3.5), se puede determinar una longitud aparente L_{ap} para cada hilo (ver Sección 3.3.2), cuyos valores se muestran en la tercera columna de la Tabla 6.3.

Es de destacar que la diferencias entre los valores de L_{ap} determinados en el proceso de calibrado y los que se obtienen por medida directa con un catetómetro no son superiores al 1.46%. Este resultado es incluso mejor que para los hilos largos del Capítulo 3. Como en aquel caso, nos indica que los errores sistemáticos son pequeños y confirma la fiabilidad del método de medida de λ adoptado. Haciendo una estimación conservadora concluimos que, incluso con los hilos de longitud reducida, los errores sistemáticos siguen siendo inferiores al 3%, como en el caso de los hilos más largos del Capítulo 3. Otra conclusión importante es que podemos perfectamente usar hilos más cortos para realizar medidas experimentales con sustancias de λ desconocida, siguiendo el mismo método de análisis y reducción de datos que para los hilos más largos. Esta última conclusión es la más importante de este capítulo, y justifica el uso de hilos cortos en las medidas con nanofluidos que se presentan en el Capítulo 7.

En cuanto a los datos de calibrado mostrados en el panel superior de la Figura 6.3 para el agua destilada en estado líquido, se observa que las barras de error para λ están entre 1.33% y 9.15% para el hilo 3 (H3), 0.78% y 5.06% para el hilo 4 (H4), 2.13% y 4.69% para el hilo 5 (H5). Comparando con datos de referencia para la λ del agua en estado líquido publicados en la literatura [10-12], se observa que la referencia, para cualquier temperatura, se encuentra dentro del margen de error de los valores de λ obtenidos en este estudio. A temperaturas mayores a 328 K las barras de error son mayores para todos los hilos, posiblemente debido a una mayor cercanía al umbral de convección y también, quizá, a efectos de dilatación térmica en el hilo. Las barras de error que se muestran en la Figura 6.3 se corresponden con los errores aleatorios (dispersión o reproducibilidad de los datos). Por consiguiente, en principio, habría que añadir (en cuadratura) el error sistemático que más arriba estimamos en torno a un 3%.

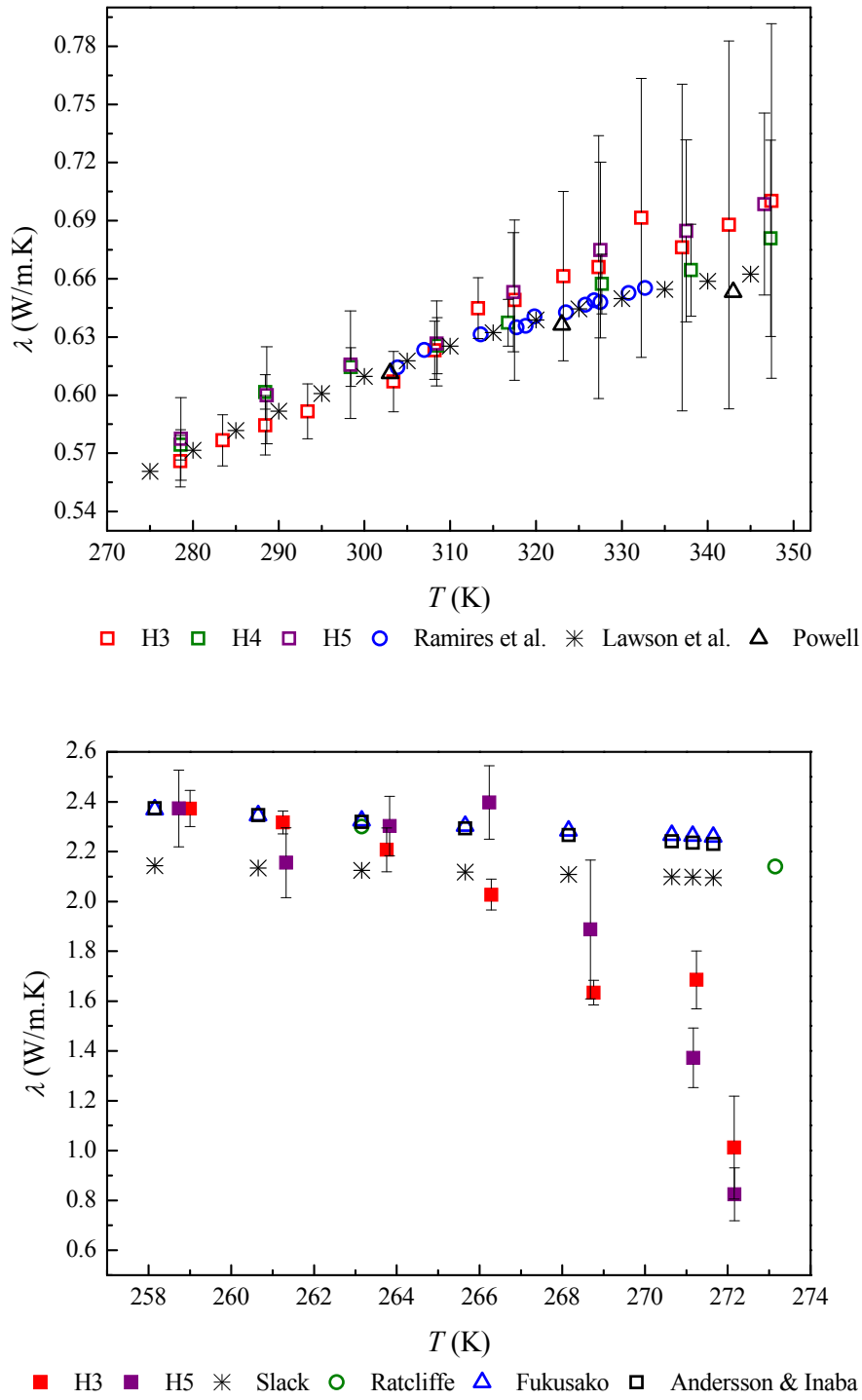


Figura 6.3: La conductividad térmica (λ) del agua destilada (arriba en fase líquida y abajo en fase sólida) en función de la temperatura (T) obtenidas durante el proceso de calibración de los hilos H3, H4 y H5, según se indica. También se incluyen datos de referencia de Ramires et al. [11], Lawson et al. [12] y Powell [13] para el agua en fase líquida, y de, Slack [14], Ratcliffe [15], Fukusako [16] y Andersson & Inaba [17] para el hielo.

6.3.1 La conductividad térmica del Hielo Ih

Resultan especialmente interesantes las medidas de la λ del hielo que se muestran en el panel inferior de la Figura 6.3 con los hilos H3 y H5, ya que existen pocas medidas de esta propiedad realizadas con un método THW y que hayan sido publicadas en revistas científicas con revisión por pares. Aunque aquí se hayan obtenido como parte del proceso de calibración, al utilizarse en cada hilo el mismo valor de la constante A para el sólido y para el líquido, puede considerarse, alternativamente, que son los experimentos en líquido los que fijan A y que los experimentos con agua sólida (hielo) producen medidas de λ más o menos independientes. Por ese motivo, y por su propio interés intrínseco, reportamos en la Tabla B3 del Anexo B los valores numéricos obtenidos experimentalmente en este trabajo para la conductividad térmica del hielo Ih, distinguiendo entre las medidas realizadas con el hilo H3 y con el hilo H5. Los datos cuantitativos presentados en la Tabla B3 del Anexo B son los mismos que se muestran gráficamente en el panel inferior de la Figura 6.3.

La realización de las medidas con el hielo Ih no fue sencilla, y se hicieron innumerables pruebas para obtener resultados satisfactorios. Resultó bastante complicado dar con las condiciones óptimas, principalmente debido a los importantes efectos de subenfriamiento (bien conocidos) que presenta el agua cuando está cambiando de fase. Finalmente, se optó por realizar un enfriamiento rápido, sin rampas de temperatura, y colocar el termostato directamente a 258 K para no dar tiempo a que se formen pequeñas burbujas de aire en el interior de la célula de medida. Además, como ya se dijo, sólo fue posible medir el agua líquida al reducir la longitud del hilo y, por tanto, el volumen de la muestra. En ese caso quedaba dentro de la célula de medida un espacio muerto suficientemente grande para absorber las importantes variaciones de volumen debidas a la congelación del agua. El volumen de muestra utilizado fueron, aproximadamente, 200 cm³ para el hilo H3, mientras que para el hilo más corto H5 bastó con un volumen de muestra de unos 50 cm³ (ambos volúmenes con el agua en estado líquido).

Al igual que en el caso del Capítulo 4 y el Capítulo 5, las medidas realizadas en fase sólida y en un intervalo de aproximadamente 10 K por debajo de la temperatura de fusión no son válidas por estar afectadas por la entalpía de cambio de fase. Sin embargo, como en el caso de las parafinas, las medidas experimentales brutas se han reducido y analizado con el método descrito en el Capítulo 3, como si entalpía de cambio de fase fuese nula. Por supuesto los datos de λ así obtenidos son poco fiables y su validez es muy discutible. Para el caso del hielo Ih este fenómeno afecta a tres temperaturas: las próximas a 268 K, 271 K y 272 K⁵⁷. En la Tabla B3 del Anexo B hemos incluido estos datos incorrectos⁵⁸, pero para distinguirlos de los datos válidos se han sombreado de gris las celdas en las que aparecen. En el panel inferior de la Figura 6.3 no se han distinguido estos datos incorrectos, aunque son muy obvios a la vista de los resultados.

Un examen de las medidas de la λ del hielo Ih en la Figura 6.3 permite deducir que las barras de error para el hielo se encuentran entre 7.26% y 20.6% en el caso del hilo 3 (H3), y entre 10.61% y 27.84% en el hilo 5 (H5). Estos números son significativamente mayores que en estado líquido, al igual que hemos observado en todos los otros materiales con cambio de fase examinados en esta Tesis Doctoral. Como ya hemos indicado, eso no es debido a un problema con la técnica de medida, sino a la falta de homogeneidad de la muestra que, en estado sólido, será multi-cristalina y/o amorfa.

La conductividad térmica del hielo ha sido estudiada por diferentes autores [13-16]. Un resumen de los trabajos realizados antes de 1958 fue publicado por Powell [13], mientras que

⁵⁷ Quizá, también, la de temperatura próxima a 266 K, aunque parece que en menor medida.

⁵⁸ No como en las tablas que presentan datos de las parafinas, que no incluyen datos incorrectos.

otros realizados con posterioridad a esa fecha y antes de 1980 han sido revisados por Slack [14]. La mayor parte de los trabajos citados en estos artículos de revisión son para la fase Hielo Ih, que es la fase estable a presión atmosférica en el rango de temperaturas accesible con nuestro dispositivo [11]. Diez de las fases cristalinas de hielo se forman sólo a altas presiones (II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XII), mientras que el hielo hexagonal (Ih), el hielo cúbico (Ic) y el hielo XI son los únicos hielos cristalinos estables a presión atmosférica [17].

Powell [13], propuso la siguiente correlación lineal para la λ_i del Hielo Ih:

$$10^{-2} \lambda_i = 0.0209 \times [1 - 0.0017 \cdot (T - 273.15)] \quad (6.6)$$

donde T se debe poner en K para obtener λ_i en W/m K. La ecuación (6.6) es válida en el rango de temperatura es de 273 K a 103 K [13] y a la presión de 1 bar. Ratcliffe [15], estudió experimentalmente la conductividad térmica del hielo por un método de estado estacionario y el uso de termopares, en un rango de temperatura de 273 K a 93 K [12]. Con los datos obtenidos propuso una ecuación de segundo grado en la temperatura, expresando la conductividad térmica como [15]:

$$10^4 \lambda_i = 22500 - 62 (T - 273.15) + 1.15 (T - 273.15)^2 \quad (6.7)$$

donde, igual que antes, T se debe poner en K para obtener λ_i en W/m K. Por otro lado, Fukusako [16] realizó una extensa revisión de literatura cerca del punto de fusión del hielo y a efectos prácticos, propuso la siguiente relación

$$\lambda_i = 1.16 \times [1.91 - 8.66 \times 10^{-3} (T - 273.15) + 2.97 \times 10^{-5} (T - 273.15)^2] \quad (6.8)$$

donde, de nuevo, T se debe poner en K para obtener λ_i en W/m K. Las diferencias entre las distintas correlaciones propuestas en la literatura [13, 15, 16] pueden ser debidas al uso de técnicas distintas, y también a otros aspectos tales como la preparación de las muestras, la pureza de las mismas, el método de medición, y la propia reproducibilidad de los datos experimentales [16].

Ninguno de los datos de la literatura anteriormente presentados en forma de correlaciones se midió con la técnica del hilo caliente. Si, a pesar de ello, realizamos un estudio comparativo con los datos obtenidos en este trabajo obtenemos las siguientes conclusiones. En primer lugar que en el rango de 268 K a 273 K es imposible realizar una comparación con la bibliografía por estar nuestros datos afectados por la entalpía de cambio de fase y ser incorrectos. De hecho, debemos señalar que las medidas afectadas por el calor de fusión no han sido tenidas en cuenta en el proceso de ajustar la constante de calibrado A . Sin embargo, en el rango de temperatura de 258 a 267 K nuestras medidas en fase sólida sí pueden considerarse correctas. En ese rango observamos que la correlación presentada por Powell [13] está por debajo de los valores medios obtenidos en este estudio, siendo la diferencia entre un 4.0% y 13.7% para los hilos H3 y H5, respectivamente. Las diferencias con Slack [14] son, a la temperatura de 263K, 4.2% y 0.14% para H3 y H5, respectivamente. Las diferencias con Ratcliffe [15] son de entre 0.15% y 5.3% para H3 y del 0.18% al 8.81% para H5. Por último, las diferencias con la correlación de Fukusako [16] se encuentran entre un 0.07% y un 13.13% para H3 y entre 0.04% y un 4.54% para H5. Todas estas diferencias pueden considerarse dentro del error aleatorio y/o sistemático que hemos estimado para nuestras medidas. En conclusión, nuestras medidas para la λ del Hielo Ih son bastante satisfactorias, con la particularidad de ser de las pocas que existen realizadas con la técnica THW.

6.3.2 La conductividad térmica del n-eicosano con hilos de longitud reducida

Para completar la validación de la técnica con hilos de longitud reducida, se repitieron las medidas de λ para el n-eicosano ($C_{20}H_{42}$) con cada uno de los tres hilos cortos. Como se recordará la λ de este alcano lineal fue medida con el hilo largo H2, y los correspondientes resultados fueron descritos en el Capítulo 4. Se ha escogido el n-eicosano para la validación porque su temperatura de fusión $T_m = 308.44$ K es la más alta entre los hidrocarburos estudiados y, por consiguiente, nos permite obtener un rango más amplio de valores de la conductividad térmica en fase sólida.

Entonces, tras la calibración con agua, cada uno de los hilos H3, H4 y H5 fue sumergido en n-eicosano, midiendo la conductividad térmica de esa parafina en el rango de temperaturas desde 257 K a 357 K, incluyendo temperaturas en las que el nC_{20} está en estado sólido y temperaturas en las que el nC_{20} está en estado líquido. Con los hilos cortos se siguió exactamente el mismo protocolo y procedimiento de medida, análisis y reducción de datos descrito en el Capítulo 3 y utilizado en el Capítulo 4 con H2. Como constante de calibrado A se usó para cada hilo las determinadas en el apartado anterior, con agua en estado sólido y líquido, que se mostraron en la Tabla 6.3.

La Figura 6.4 presenta los valores obtenidos para la λ del n-eicosano con cada uno de los tres hilos de longitud reducida. Por comparación, también se muestran en la misma figura los valores obtenidos con el hilo H2 (mostrados en la Figura 4.10 y listados en la Tabla B1 del Anexo B) y otros datos de referencia de la literatura [18-21]. El panel superior de la Figura 6.4 muestra los datos de λ cuando el n-eicosano en estado sólido, y el panel inferior la λ del n-eicosano en estado líquido. Se puede observar, para los datos en fase líquida en el panel inferior de la Figura 6.4, que existe una tendencia a disminuir λ con el aumento de temperatura que se reproduce con todos los hilos. Sin embargo, para el hilo H3 esta tendencia no se ve reflejada en las temperaturas de 343 K y 348 K, para los que se obtuvieron valores de λ un poco mayores. Además, los valores obtenidos con el hilo H5 para el n-eicosano en fase líquida son algo más bajos que los de los otros hilos, aunque siempre están dentro del margen de error y son más cercanos a los valores de la correlación empírica propuesta por Yaws [21]. Con respecto a los datos en fase sólida mostrados en el panel superior de la Figura 6.4, los valores del hilo H2 son claramente mayores y su tendencia es casi constante con el aumento de la temperatura. Sin embargo, para los demás hilos: H3, H4 y H5, parece que la tendencia con el aumento de la temperatura es a disminuir al igual que ocurría en la fase líquida. Los valores reportados por Fang et al. [18], Nabil & Khodadaki [19] y Stryker & Sparrow [20] son comparables únicamente a la temperatura más baja de 283 K, mientras que para las temperaturas de 293 K y 303 K, más próximas al punto de fusión, están bastante alejados de nuestros valores. Ello es justificable porque, como ya se ha comentado varias veces, en las medidas realizadas a temperaturas cerca y por debajo del punto de fusión, parte del calor generado en el hilo caliente se disipa en entalpía de cambio de fase de fusión, y no únicamente en conducción como supone la teoría. Por consiguiente, esas medidas son menos fiables y no pueden considerarse correctas.

Con las salvedades arriba mencionadas, la validación con el n-eicosano refuerza nuestra conclusión anterior de que se pueden obtener valores fiables de λ con hilos de longitud reducida. De hecho, utilizaremos estos hilos en las medidas con nanofluidos y nanocompuestos que se describirán en el próximo Capítulo 7.

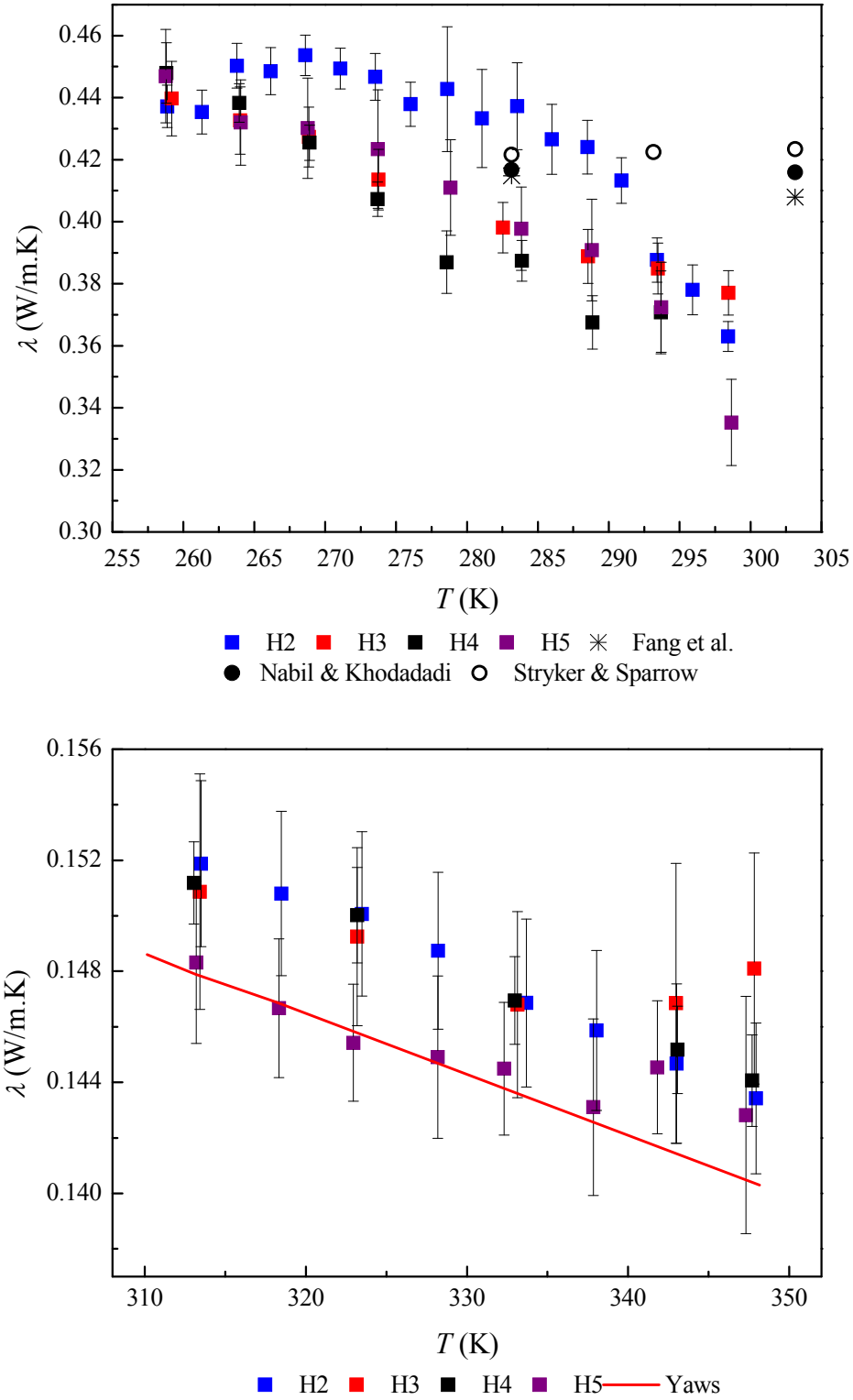


Figura 6.4: La conductividad térmica (λ) del n-eicosano (nC20) en fase sólida (arriba) y fase líquida (abajo) en función de la temperatura (T) obtenidos como validación de la calibración con los hilos H3, H4 y H5, según se indica. También se incluyen como referencia, medidas de Fang et al. [18], Nabil & Khodadadi [19], y Stryker & Sparrow [20], para el n-eicosano en fase sólida, así como la correlación propuesta por Yaws [21] para la fase líquida.

6.4 Medidas DSC con agua

Para terminar este capítulo queremos mencionar que, a efectos de verificación, también se realizaron ensayos para el agua destilada con el equipo DSC disponible en nuestro laboratorio, en un rango de temperatura de 248 K a 348 K que incluye la transición de fase sólido-líquido. Se han medido tanto curvas de calentamiento (fusión) como de enfriamiento (cristalización). En la Tabla 6.4 se recogen los valores obtenidos del análisis cuantitativo de las curvas DSC: temperaturas y correspondientes entalpías de cambio de fase. Para dicho análisis se utilizó el procedimiento descrito en el Capítulo 3, basado en el uso del software del fabricante del equipo. Como es bien conocido, el agua presenta importantes efectos de subenfriamiento, las curvas de cristalización DSC dependen fuertemente de la velocidad utilizada para el cambio de temperatura, y los datos obtenidos de su análisis cuantitativo son poco reproducibles. Por ello, no reportamos en esta Memoria datos cuantitativos referidos a las curvas de cristalización. Este proceder es habitual en las publicaciones científicas cuyo propósito principal es la medida de propiedades termofísicas de los materiales. La Tabla 6.4 sólo recoge valores obtenidos en ensayos DSC de fusión.

Tabla 6.4: Temperatura de fusión (T_m), y entalpía de fusión (ΔH_m) del agua destilada en nuestro laboratorio, obtenidas por ensayos DSC de fusión (calentamiento)

Transición Sólido/líquido	
T_m (K)	ΔH_m (J/g)
273.63	332.86

Un examen de los datos de la Tabla 6.4 muestra que, dentro de la precisión de las medidas DSC⁵⁹, la temperatura de fusión del agua, y la correspondiente entalpía de fusión, son indistinguibles de los valores bien conocidos y tabulados, por ejemplo, en el webbook del NIST⁶⁰. También son indistinguibles de otros valores de referencia más recientes publicados en artículos con revisión por pares, como son los datos de Wilson et al. [22], que reportan una temperatura de fusión $T_m = 273.15$ K y la entalpía de fusión $\Delta H_m = 333.60$ kJ/kg. Estos datos, de alguna forma, reafirman la conclusión, ya obtenida por medida directa de la resistividad eléctrica, de que el agua destilada en nuestro laboratorio es suficientemente pura.

6.5 Referencias

- [1] Blackwell JH. Radial-axial heat flow in regions bounded internally by circular cylinders. Can J Phys. 1953;31:472-9.
- [2] Blackwell JH. The axial-flow error in the thermal conductivity probe. Can J Phys. 1956;34:412-7.
- [3] Healy JJ, Groot Jd, Kestin J. The theory of the transient hot-wire method for measuring thermal conductivity. Physica. 1976;82:392-408.
- [4] Elustondo D, Elustondo MP, Urbicain MJ. New thermal conductivity probe design based on the analysis of error sources. J Food Eng. 2001;48:325-33.

⁵⁹ Recordamos que la hemos estimado en un 2%

⁶⁰ <http://webbook.nist.gov>

- [5] Liang X-G. The boundary induced error on the measurement of thermal conductivity by transient hot wire method. *Meas Sci Technol*. 1995;6:467-71.
- [6] Das SK CS, Yu W, Pradeep T. *Nanofluids: Science and Technology*. New York: Wiley; 2007.
- [7] Cuenca Y, Salavera D, Vernet A, Vallès M. Thermal conductivity of ammonia + water mixtures over a wide range of concentrations. *International Journal of Refrigeration*. 2013;36:998-1003.
- [8] Carson JK. Review of effective thermal conductivity models for foods. *International Journal of Refrigeration*. 2006;29:958-67.
- [9] Vélez C, Khayet M, Ortiz de Zárate JM. Conductividades térmicas de sistemas con cambio de fase líquido/sólido. In: Troncoso J, Fernandez CM, editors. *La investigación del Grupo Especializado de Termodinámica de las Reales Sociedades Españolas de Física y de Química*. España: RSEF; 2012. p. 121-33.
- [10] Assael MJ, Charitidou E, Wakeham WA. Absolute Measurements of the Thermal Conductivity of Mixtures of Alcohols with Water. *Int J Thermophys*. 1989;10:793-803.
- [11] Ramires MLV, Nieto de Castro CA, Nagasaka Y, Nagashima A, Assael MJ, Wakeham WA. Standard Reference Data for the Thermal Conductivity of Water. *J Phys Chem Ref Data*. 1995;24:1377-81.
- [12] Lawson AW, Lowell R, Jain AL. Thermal Conductivity of Water at High Pressures. *J Chem Phys*. 1959;30:643-7.
- [13] Powell RW. Thermal conductivities and expansion coefficients of water and ice. *Advances in Physics*. 1958;7:276-97.
- [14] Slack GA. Thermal conductivity of ice. *Phys Rev B*. 1980;22:3065-71.
- [15] Ratcliffe EH. The thermal conductivity of ice new data on the temperature coefficient. *Philos Mag*. 1962;7:1197-203.
- [16] Fukusako S. Thermophysical Properties of Ice, Snow, and Sea Ice. *Int J Thermophys*. 1990;11:353-72.
- [17] Andersson O, Inaba A. Thermal conductivity of crystalline and amorphous ices and its implications on amorphization and glassy water. *PCCP*. 2005;7:1441-9.
- [18] Fang X, Fan L-W, Ding Q, Wang X, Yao X-L, Hou J-F, et al. Increased Thermal Conductivity of Eicosane-Based Composite Phase Change Materials in the Presence of Graphene Nanoplatelets. *Energy Fuels*. 2013;27:4041-7.
- [19] Nabil M, Khodadadi JM. Experimental determination of temperature-dependent thermal conductivity of solid eicosane-based nanostructure-enhanced phase change materials. *Int J Heat Mass Tran*. 2013;67:301-10.
- [20] Stryker PC, Sparrow EM. Application of a spherical thermal conductivity cell to solid n-eicosane paraffin. *Int J Heat Mass Tran*. 1990;3:1781-93.
- [21] Yaws CL. *Handbook of thermodynamic and physical properties of chemical compounds*. Norwich, N.Y: Knovel; 2003.
- [22] Wilson PW, Arthur JW, Haymet ADJ. Ice Premelting during Differential Scanning Calorimetry. *Biophys J*. 1999;77:2850-5.

Capítulo 7. La conductividad térmica de nanofluidos y nanocompuestos basados en n-eicosano

En este capítulo describiremos los resultados obtenidos para la conductividad térmica de nanofluidos y nanocompuestos obtenidos por dispersión homogénea de partículas sólidas de tamaño nanométrico en algunos de los *n*-alcanos descritos en Capítulos anteriores (en particular, *n*-eicosano). Utilizaremos la palabra nanofluidos cuando las dispersiones homogéneas se encuentren en estado líquido y nanocompuestos (*nanocomposites*) cuando las dispersiones homogéneas se encuentren en estado sólido. Las medidas experimentales de λ se realizaron con la técnica de alta precisión que emplea el método del hilo caliente (THW) utilizando el mismo sistema experimental. También describiremos medidas auxiliares, como las del tamaño de partícula por SAXS y de calorimetría DSC. Como ya se indicó en el Capítulo 3, el equipo de THW ha sido desarrollado en nuestro laboratorio, las medidas con DSC se realizaron utilizando un equipo comercial compacto y para la técnica experimental SAXS se ha utilizado un equipo ofrecido por el Centro de Asistencia a la Investigación de la UCM (CAI, Difracción de rayos X).

En particular, presentaremos nuevos datos, obtenidos durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral, de la conductividad térmica en cinco nanofluidos que contienen, respectivamente, óxido de cobre (CuO), nanotubos de carbono multicapa (MWNCT), óxido de hierro (Fe₃O₄), óxido de silicio (SiO₂) y óxido de titanio (TiO₂) en *n*-eicosano. Los nanofluidos se prepararon utilizando el método de un solo paso (es decir, mediante la dispersión de nanopartículas directamente en el líquido base) [1-3].

7.1 Materiales

El producto químico utilizado en esta investigación como fluido base para preparar los distintos nanofluidos fue el *n*-eicosano (CH₃(CH₂)₁₈CH₃). Como en Capítulos anteriores, fue adquirido en Sigma-Aldrich y tiene una pureza nominal de 99%. El *n*-eicosano se ha utilizado tal y como lo suministra el fabricante, sin someterlos a procesos de purificación extra.

En nuestra investigación hemos utilizado cinco nanopulvos comerciales diferentes, todos suministrados por Sigma-Aldrich: Nanopolvo de óxido de cobre (II) (CuO) (Catálogo #: 544868) con un tamaño de partícula inferior a 50 nm y un área superficial de 29 m² g⁻¹; nanopulvo de sílice (SiO₂) (Catálogo #: S5505) descrito por el fabricante por un tamaño medio de partícula de 14 nm y área superficial de 200 ± 25 m² g⁻¹; nanopulvo de óxido de titanio (IV) (Catálogo #: 791326) descrito por el fabricante como de tamaño de partícula inferior a 100 nm. Las partículas de estos tres primeros nanopulvos pueden considerarse aproximadamente esféricas. También hemos usado nanopulvo de óxido de hierro II,III (Fe₃O₄) (Catálogo #: 637106) con un

tamaño de partícula entre 50-100 nm y un área superficial mayor de $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, al revés que las precedentes, la estructura de las partículas de Fe_3O_4 es laminar. Finalmente, hemos empleado polvo de nanotubos de carbono multicapa (MWCNT, Multi-Walled Carbon Nanotube) (Catálogo #: 724769) con un diámetro exterior entre 6-9 nm y una longitud de 5 μm , también según la descripción del fabricante.

7.2 Estudio de los tamaños de las nanopartículas por SAXS

Como paso previo a las medidas con nanofluidos y/o nanocompuestos, se ha realizado un estudio del diámetro medio y la distribución del tamaño de las nanopartículas antes de que sean dispersadas en el n-eicosano. Este estudio se realizó empleando los nanopulvos en estado sólido, tal y como los suministra el fabricante. Como ya se indicó en la Sección 3.4.3, la técnica experimental usada para este estudio ha sido la dispersión (*scattering*) de rayos X a bajos ángulos de incidencia (SAXS). Esta técnica ha sido escogida porque permite determinar el valor medio del diámetro del nanopulvo promediando sobre toda la muestra, a diferencia de la técnica TEM (microscopía electrónica de transmisión) en la que el tamaño de la partícula se mide a partir del análisis de imágenes que, lógicamente, sólo abarcan regiones limitadas del total de la muestra bajo estudio. Una de las mayores dificultades a la hora de medir el diámetro medio y la distribución de tamaños en nanopulvos es el apelmazamiento o agregación de nanopartículas, que afecta más o menos dependiendo de la longitud de la onda utilizada. En el caso de iluminar la muestra con luz visible, son las aglomeraciones de nanopartículas las que efectivamente dispersan la luz; por lo que los resultados de la prueba se refieren más al tamaño de las aglomeraciones que al tamaño de las propias partículas. Este hecho es la razón del fracaso de muchas técnicas de medición para determinar la distribución precisa de tamaños, cuando se trata de nanopartículas. Por el contrario, los rayos X pueden penetrar las muestras y las aglomeraciones de partículas. Por consiguiente, los resultados de SAXS identifican realmente el tamaño de las partículas primarias [4].

La técnica experimental y su fundamento teórico ya fueron descritos en la Sección 3.4.3. Aquí recordaremos, simplemente, que las mediciones SAXS se realizaron en una geometría de transmisión usando la radiación Cu K α (longitud de onda $\lambda = 0.154 \text{ nm}$) a partir de un tubo de rayos X sellado y alimentado por un generador de alta tensión (PW3373/10 Cu LFF DK401444 PANalytical) a 40 kV y 45 mA. Las muestras de nanopulvos a analizar se colocaron directamente en las cápsulas de medida, sin ser dispersadas en ningún líquido. Al respecto, se debe mencionar que se realizaron ensayos preliminares con nanopulvos dispersos en agua y con muestras de únicamente nanopulvos, llegando a la conclusión de que los resultados (diámetro medio y distribución de tamaños) no se veían afectadas si las partículas se medían solas o dispersadas en algún líquido dispersante.

La Figura 7.1 muestra, como ejemplo de las medidas realizadas, la función $I(q)$ para una muestra de TiO_2 . Es decir, la intensidad de radiación dispersada en función del número de onda, que recordamos está relacionada con el ángulo de dispersión por la ecuación (3.11). Nótese la escala logarítmica en el eje de ordenadas. Como se explicó en la Sección 3.4.3, en el caso de una muestra monodispersa de partículas esféricas, la función $I(q)$ vendría dada por la fórmula de Guinier (3.13), o sea que sería proporcional a una gaussiana⁶¹. Un simple vistazo a la Figura 7.1 muestra que las curvas experimentales difieren bastante de la teoría, lo que demuestra que, en la práctica, existe una gran disparidad en el tamaño de las partículas⁶².

⁶¹ Más, posiblemente, un background (fondo) experimental

⁶² Y/o que las partículas no son esféricas.

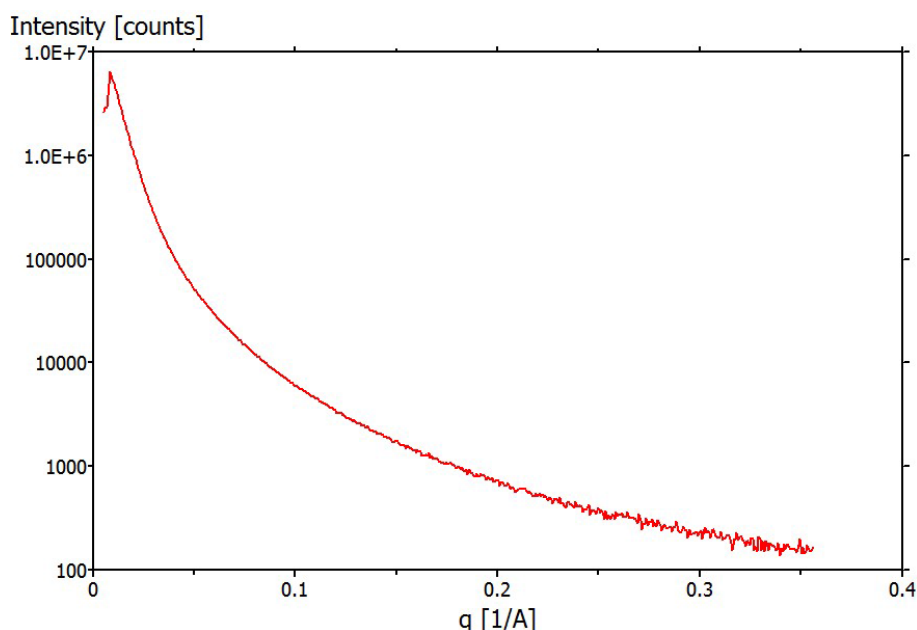


Figura 7.1. Intensidad de rayos X dispersada en función del número de onda q , ver ecuación (3.11), para los nanopulvos de TiO_2 utilizados en la presente investigación

Es necesario, por tanto, un análisis más detallado de los espectros SAXS, que incluya una distribución de tamaño de las nanopartículas. Para facilitar ese análisis más laborioso se utiliza el software comercial (EasySAXS) que está específicamente desarrollado para el dispositivo experimental utilizado. Lo primero que hace este software es restar el fondo o background para, posteriormente, determinar la distribución de tamaño de partícula mediante una transformada de Fourier indirecta, que relaciona las intensidades con los tamaños de distribución de partículas $D_v(R)$ utilizando un procedimiento de regularización. El método de la transformada de Fourier indirecta es el más popular para la obtención de distribuciones de tamaño a partir de resultados SAXS, y el más apropiado cuando tanto la forma de la partícula como la superficie son regulares [4]. Además, con rutinas adicionales, también puede proporcionar información acerca de la forma específica de la partícula dispersante. Como ejemplo de estos análisis de transformada de Fourier indirecta, se muestra en la Figura 7.2 la distribución de tamaños obtenida por EasySAXS a partir de los datos de $I(q)$ para los nanopulvos de TiO_2 que se mostraron en la Figura 7.1, y después de la corrección de fondo.

El pico característico que se observa en la curva verde de la Figura 7.2 en torno a 250 \AA indica la presencia mayoritaria de nanopartículas con un tamaño bien definido. Sin embargo, a partir de 300 \AA se observa una caída que es bastante lenta, mucho más que el ascenso desde cero hasta el máximo. Esta larga 'cola' en la distribución de tamaños ponderada por volumen indica asimetría, por lo que no resulta extraño que las funciones $I(q)$ no se ajusten bien a la fórmula de Guinier. Concluimos que las muestras de nanopulvo de las que disponemos son poco monodispersas, lo que conduce a una dificultad mayor a la hora de preparar dispersiones estables y homogéneas, y también en la interpretación de resultados.

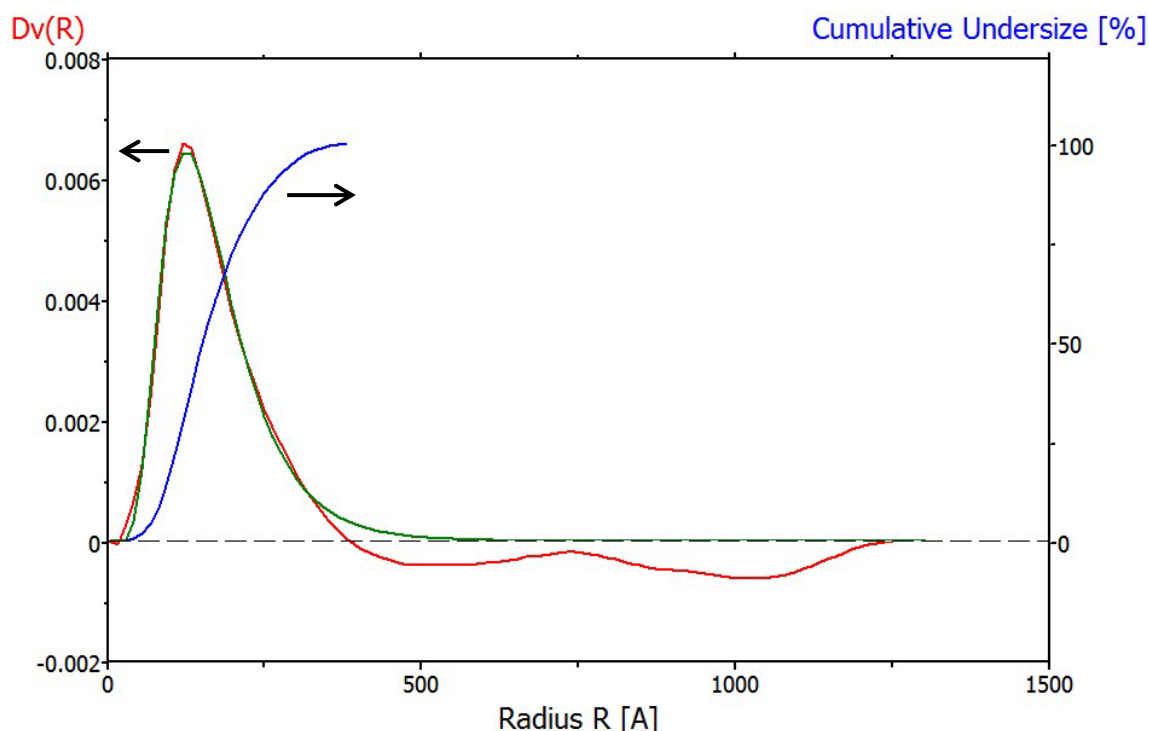


Figura 7.2. Distribución de tamaño de partículas para los nanopulvos de TiO_2 . La curva roja es la distribución de tamaños bruta, sin ponderar. La curva verde representa la distribución (en %) de tamaño ponderado por volumen D_v de las partículas primarias. La curva azul muestra la distribución acumulativa por tamaños (% con escala en el eje de la derecha).

Además del TiO_2 , mostrado en la Figura 7.1 y en la Figura 7.2, también fueron analizados por SAXS muestras de nanopulvos de SiO_2 y CuO que tienen estructuras más o menos esféricas, como el propio TiO_2 . Existen otros modelos matemáticos para factores de forma correspondientes a diferentes estructuras (laminares, tubulares) que pueden ser incorporados al programa de ajustes de modelo del SAXS pero, lamentablemente el software disponible en el CAI de difracción únicamente posee el software de partículas esféricas. Por consiguiente, no ha sido posible realizar estos ensayos para muestras laminares de Fe_3O_4 o para las cilíndricas de MWCNT, al no disponer de software adecuado.

Tabla 7.1: Diámetro medio de las nanopartículas obtenido por SAXs y comparación con los valores TEM que proporcionan las hojas de datos del fabricante.

Nanopartícula	Diámetro más frecuente (nm)	Diámetro promedio (nm)	TEM (Sigma- Aldrich data-sheet) (nm)
SiO_2	65	130.3	200-300
CuO	31.2	32.54	<50
TiO_2	23.4	32.06	21

Como resumen cuantitativo de los análisis que se han podido hacer de las curvas SAXS, presentamos en la Tabla 7.1 los valores de los diámetros, más frecuente y promedio, de las partículas, y se comparan con los reportados por el proveedor que están obtenidos por técnicas TEM. Como las distribuciones de tamaño, ver Figura 7.2, son bastante asimétricas existen diferencias entre el tamaño más frecuente y el tamaño promedio (siempre mayor). Obsérvese en la Tabla 7.1 que esas diferencias son menos significativas en el caso de las nanopartículas de CuO , lo que significa que la distribución de tamaños es más simétrica, la varianza es menor y, por consiguiente, el Nanopulvo de CuO es el 'mejor' de los que disponemos. Por otra parte, también

puede verse en la Tabla 7.1 que los valores medidos para el diámetro de las partículas de SiO_2 son bastante más pequeños que las reportadas en las hojas de datos del fabricante. En el caso de las partículas de CuO y TiO_2 , las diferencias en tamaño no son tan significativas.

7.3 Preparación de las muestras y estimación de la fracción de volumen de nanopartículas

Se prepararon en total 18 muestras de nanofluidos todas usando el *n*-eicosano (nC_{20}) como líquido base. Para cada nanofluido se prepararon muestras a distintas concentraciones. Tanto los nanopulvos como el líquido base (*n-eicosano*) fueron pesados en una balanza que tiene una precisión de ± 0.05 g. Aunque las muestras se prepararon por pesada, hemos preferido, como es habitual, consignar la concentración de partículas sólidas en fracción de volumen (ϕ). En la Tabla 7.2 se resumen los distintos nanofluidos preparados, con sus componentes químicos y las diversas concentraciones en fracción de volumen. Obviamente, todas las dispersiones se realizaron con el *n*-eicosano en estado líquido, a una temperatura de 320 K.

Tabla 7.2. Nanofluidos preparados en este estudio, incluyendo las fracciones de volumen correspondientes.

Nanofluido	Nanopolvo	ϕ (%)
$\text{nC}_{20} + \text{CuO}$	CuO	2,3,3.5 y 4
$\text{nC}_{20} + \text{SiO}_2$	SiO_2	1,2 y 3
$\text{nC}_{20} + \text{TiO}_2$	TiO_2	1,1.5,3.5 y 4
$\text{nC}_{20} + \text{Fe}_3\text{O}_4$	Fe_3O_4	6,7 y 8
$\text{nC}_{20} + \text{MWNCT}$	MWNCT	0.05, 0.1, 0.2 y 0.25

Las concentraciones en fracción en volumen ϕ de nanopartículas que aparecen en la tercera columna de la Tabla 7.2 se obtuvieron de forma indirecta. El porcentaje en volumen (ϕ) del nanofluido se estimó a partir de la fracción en masa de partículas w_{np} (que se obtiene de las lecturas de la balanza) a través de la ecuación:

$$\phi(\%) = \left[\frac{\left(\frac{w_{np}}{\rho_{np}} \right)}{\left(\frac{w_{np}}{\rho_{np}} + \frac{w_{fb}}{\rho_{fb}} \right)} \right] \times 100, \quad (7.1)$$

que depende de la densidad de las nanopartículas (ρ_{np}) y de la densidad del líquido base (ρ_{fb}) [5], ambas en las mismas unidades. La ecuación (7.1) supone que la dispersión de nanopartículas en el fluido base es una mezcla ideal. Probablemente no sea una muy buena aproximación, pero es la única posible a falta de más información. Tampoco se han tenido en cuenta efectos de dilatación térmica y, por consiguiente, posibles variaciones en ϕ con la temperatura. Al utilizar la ecuación (7.1) se usaron valores de las densidades de los líquidos y de los sólidos a la temperatura de 298 K que se han obtenido de diversas referencias bibliográficas [6-9]. En la segunda columna de la Tabla 7.3 aparecen consignados los valores cuantitativos usados para cada uno de los cinco sólidos, y en la tercera columna la referencia correspondiente. Hay que tener en cuenta que, en el cálculo de la fracción de volumen, se utilizó la densidad en fase cristalina libre o 'bulk', no la del propio polvo. Existe una gran repulsión electrostática entre las nanopartículas, por la que una gran cantidad de aire se acomoda en los intersticios entre ellas,

provocando que la densidad del polvo pueda ser muy inferior a la de la propia fase sólida⁶³. Este proceder supone, por tanto, que cuando las partículas están dispersadas homogéneamente en el líquido (o sólido) el espacio intersticial está ocupado por moléculas de n-eicosano, no por aire. La cantidad de nanopolvo requerido para la preparación de cada nanofluido se ajusta a partir de la ecuación (7.1) para que el nanofluido resultante tenga una concentración de volumen particular de las consignadas en la Tabla 7.2. En todos los casos se han utilizado 75 ml de n-eicosano como líquido base.

Tabla 7.3. Valores de densidad y la conductividad térmica de las nanopartículas (sólidas) que se han utilizado en este estudio

Nanopartícula	ρ (g/ml)	Referencia	λ (W/m K)	Referencia
CuO	6.315	[6]	33	[10]
SiO ₂	2.6	[9]	1.4	[11]
TiO ₂	4.1	[9]	8.48	[12]
Fe ₃ O ₄	5.810	[7]	6	[13]
MWNCT	1.8	[8]	2000	[14, 15]

Las dispersiones se realizaron solamente por medios físicos sin usar ningún aditivo químico (tensioactivo o tampón de pH) [10], evitando de esta forma el efecto añadido que la adición de un dispersante podría tener en la conductividad térmica del nanofluido resultante [16]. En la práctica, las mezclas se dispersaron primero directamente por un agitador magnético durante unos 30 minutos hasta conseguir una disolución homogénea. Posteriormente se usó un baño de ultrasonidos (de potencia 150 W) durante 1 hora, para romper de este modo cualquier tipo de aglomeración residual. Una excepción fueron los nanopulvos de Fe₃O₄ que se dispersaron directamente con el baño de ultrasonidos durante 90 minutos. En cualquier caso, tras este doble procedimiento, se obtuvieron dispersiones muy homogéneas. Al respecto conviene mencionar que aunque las dispersiones sean efectivamente homogéneas a escalas de orden micrométrico, obviamente no lo son en escalas nanométricas. Por consiguiente, al asignar propiedades termodinámicas o de transporte únicas, en realidad, se está realizando un promedio sobre escalas espaciales y, más propiamente, todas las propiedades termofísicas que se midan han de ser consideradas como **efectivas**, o promedio.

Es bien conocido que uno de los asuntos más problemáticos al trabajar con nanofluidos es la **estabilidad** de las muestras [17]. Las nanopartículas tienden a sedimentar en el fondo de los recipientes, haciendo que las propiedades físicas de los correspondientes nanofluidos cambien con el tiempo. Al ir acumulándose nanopartículas en la parte inferior del recipiente que contiene el nanofluido, variarán tanto la λ , como la viscosidad efectivas de la muestra. Además, en nuestro caso, la medición de la conductividad térmica de los nanofluidos requiere ciclos de temperatura, incluyendo congelación de las muestras, y muchas mediciones individuales, durando todo el proceso alrededor de una semana. Por ese motivo tenemos que ser cuidadosos con la posible segregación y sedimentación, y hemos tenido especial vigilancia en evitarlas y en que las muestras se mantengan en un estado lo más homogéneo posible.

En particular, para estar seguros de la estabilidad de los nanofluidos, hemos adoptado en esta investigación una doble estrategia: Primero verificar la reproducibilidad de las medidas de la conductividad térmica. Esto significa que, con cada nanofluido, y antes de dar por concluida la correspondiente serie de medidas, se ha repetido la primera temperatura (normalmente en estado líquido). Se ha descartado la serie de medidas completa si la diferencia entre los dos resultados era superior a un $\pm 8\%$. La segunda parte de la estrategia ha consistido en observar

⁶³ Y que, en muchos casos, ni siquiera la densidad del polvo esté bien definida

las muestras al concluir las medidas y ver si hay sedimentación o segregación visible. Es de señalar que el empleo de esta doble estrategia nos ha llevado a tener que descartar por completo intentos de medida que realizamos usando nanopartículas de grafeno y de alúmina (Al_2O_3) ya que la sedimentación era muy rápida y no fue posible obtener valores para la conductividad térmica mínimamente reproducibles. También, para las medidas con nanopartículas que sí presentamos, hubo que descartar algunas concentraciones por falta de estabilidad. En particular y aunque resulte paradójico, algunas de las concentraciones más bajas de nanopartículas, fueron descartadas. Para entender por qué debe tenerse en cuenta que la viscosidad de la muestra se incrementa en órdenes de magnitud por la adición de nanopartículas⁶⁴, lo que conlleva una ralentización muy importante en el proceso de segregación y sedimentación. El resultado es que, en algunos casos, al aumentar la carga de nanopartículas, las mezclas tardan mucho más tiempo en segregarse y es posible completar el ciclo entero de medidas (una semana) sin que haya dado tiempo a que la sedimentación altere los resultados de forma significativa.

7.4 Calorimetría diferencial de barrido de los nanofluidos.

El efecto de las nanopartículas sobre el comportamiento en el cambio de fase de los nanofluidos fue investigada mediante la calorimetría diferencial de barrido (DSC), siguiendo el mismo protocolo presentado en la sección 3.4.1.

A continuación presentamos los valores obtenidos por DSC para todas las muestras de nanofluidos preparadas. Se han obtenido valores para las temperaturas y las entalpías de fusión y cristalización, para ver cómo afecta la inserción de nanopulvos al cambio de fase del fluido base: n-eicosano. Los ensayos se llevaron a cabo en el rango de temperatura de 248 K a 348 K, a una velocidad de calentamiento de 2 K/min y con las muestras bajo un flujo constante de nitrógeno a presión atmosférica. La masa de las muestras, dependiendo del material ensayado, varió desde 3.86 mg hasta 12.59 mg. Los resultados obtenidos del análisis cuantitativo de termogramas DSC se muestran en la Tabla 7.4. Tal como se indicó en el Capítulo 4 para el nC_{20} puro, se encontraron dos picos de cristalización [19], el de temperatura más baja probablemente representando una fase metaestable del n-eicosano. Al igual que en el Capítulo 4, ha sido posible distinguir dos temperaturas de cambio de fase en cristalización, pero no dos entalpías. Los datos correspondientes se distinguen en la Tabla 7.4.

Una comparación entre los valores obtenidos en la Tabla 7.4 entre sí, y también con los de la Tabla 4.1 para el n-eicosano puro, permiten ver que, para cada una de las muestras analizadas, las temperaturas de fusión y cristalización no sufren cambios significativos. Por consiguiente, concluimos que la adición de nanopulvos al n-eicosano no influye en las temperaturas de cambio de fase⁶⁵. Sin embargo, los datos obtenidos en los calores de fusión y cristalización presentan variaciones entre las diferentes muestras analizadas, y con los del n-eicosano puro de la Tabla 4.1. Para el caso de las muestras de $\text{nC}_{20} + \text{CuO}$, $\text{nC}_{20} + \text{TiO}_2$ y $\text{nC}_{20} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ existe un aumento aparente en los calores de fusión y cristalización en función de ϕ . Para un $\phi = 4\%$ en $\text{nC}_{20} + \text{CuO}$ el incremento fue de hasta un 23.8% y un 25.0% para ΔH_m y ΔH_c , respectivamente. Para el mismo porcentaje de volumen de $\text{nC}_{20} + \text{TiO}_2$ el aumento en los valores de ΔH_m y ΔH_c fue de un 10.1% y un 9.8%. Por último, para las dispersiones de $\text{C}_{20} + \text{Fe}_3\text{O}_4$, cuando $\phi = 8\%$, se observa un aumento de un 9.4% y 8.6% para ΔH_m y ΔH_c , respectivamente.

⁶⁴ De hecho, el incremento en la viscosidad es, normalmente, mucho más importante que el incremento en la conductividad térmica [18]

⁶⁵ Al menos en el rango de concentraciones utilizado

Tabla 7.4. Valores obtenidos de temperatura y entalpia de fusión y cristalización por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para las muestras de C₂₀ con diferentes concentraciones de nanopolvos.

	Fusión		Cristalización		
	Transición solido /liquido		Transición liquido/solido	Transición solido/solido (metaestable)	
n-alcano	T_m (K)	ΔH_m (kJ/kg)	T_c (K)	T_r (K)	ΔH_c (kJ/kg)
C ₂₀	308.84	247.05	309.27	305.42	248.33
ϕ	nC ₂₀ + CuO				
2%	308.39	248.56	308.40	305.64	249.68
4%	308.63	305.94	308.47	305.61	310.35
ϕ	nC ₂₀ + SiO ₂				
1%	308.78	270.77	308.40	306.29	266.74
2%	308.84	259.15	308.41	305.81	254.51
3%	308.72	249.14	308.18	304.95	247.92
ϕ	nC ₂₀ + TiO ₂				
1%	308.34	261.55	308.42	305.19	260.31
1.5%	308.2	261.68	308.40	305.74	258.11
3%	308.66	266.23	308.76	304.79	267.60
4%	308.47	271.91	308.66	305.91	272.68
ϕ	nC ₂₀ + Fe ₃ O ₄				
6%	308.67	250.57	308.41	305.47	248.80
7%	308.79	259.49	309.16	305.59	261.13
8%	308.68	270.18	308.48	305.32	269.67
ϕ	nC ₂₀ + MWCNT				
0.05%	308.75	248.68	306.04	304.64	246.48
0.1%	308.81	255.76	306.29	304.97	254.63
0.2%	308.76	254.49	306.61	305.25	252.98
0.25%	308.78	247.23	306.56	305.15	248.49

Las muestras de $C_{20} + \text{MWNCT}$ y $C_{20} + \text{SiO}_2$ presentaron un comportamiento diferente de las anteriores muestras analizadas. En el primero de los casos $nC_{20} + \text{MWNCT}$, el incremento en ΔH_m y ΔH_c se produjo para las ϕ de 0.1% y 0.2% donde el máximo incremento fue de 3.52% y 2.54% en ΔH_m y ΔH_c . En el segundo caso, las muestras de $nC_{20} + \text{SiO}_2$ el incremento se dio en las muestras con menor cantidad de nanopulvos 1% en el cual se obtuvo un aumento de 9.6% y 7.4% en ΔH_m y ΔH_c y luego, descendieron hasta alcanzar valores similares a los de la muestra de nC_{20} pura.

La cuestión de que hasta qué punto estas diferencias son significativas es difícil de responder. Como ya se comentó en el Capítulo 3, estimamos que la precisión de las medidas de ΔH por DSC con nuestro aparato es del orden de $\pm 5\%$, por lo que casi todas las diferencias obtenidas no resultan muy significativas, quizá con la excepción del CuO al 4% de fracción de volumen. Es obvio que se necesitarán estudios futuros, particularmente centrados en la reproducibilidad de los resultados, para responder completamente a esta pregunta.

7.5 La conductividad térmica de los nanofluidos

El objetivo fundamental del presente Capítulo, y origen del Proyecto Investigador que ahora presentamos como Tesis Doctoral, son las medidas de la conductividad térmica de nanofluidos y nanocompuestos que a continuación expondremos. Como se indicó, todas las nanopartículas estudiadas fueron dispersadas en un líquido base común: el n-eicosano $C_{20}H_{42}$. De entre los analizados en el Capítulo 4 y en el Capítulo 5, se escogió este alcano lineal porque, dado que su temperatura de cambio de fase de 308.84 K, permite un rango amplio y equilibrado de temperaturas de medición en ambas fases, sólida y líquida. Con el n-eicosano podemos, para cada muestra, medir el mismo número de puntos en estado sólido y en estado líquido. Para todos los nanofluidos investigados en este capítulo, se realizaron medidas en estado sólido (nanocompuestos) a las temperaturas de 258 K, 268 K y 278 K; mientras que las medidas en estado líquido (nanofluidos) se realizaron a las temperaturas de 318 K, 328 K y 338 K.

Con el fin de minimizar costes en la preparación de los nanofluidos, se utilizó en las medidas de la conductividad térmica la longitud más corta de entre las analizadas en el Capítulo 6, es decir, $L = 4$ cm. En ese caso, basta con un volumen de 75 ml de muestra para realizar las mediciones de λ . Al empezar y al acabar la serie de mediciones para cada dispersión, se realizó una ronda de comprobación con n-eicosano puro, con el objeto de verificar que el hilo estuviera correctamente y que no se hubiera deteriorado. Debe mencionarse que la alta concentración de nanopulvos hizo que el hilo de medida se rompiera en tres ocasiones a lo largo de todo el proceso de adquisición de los datos que se reportan en este capítulo. Por consiguiente, en la práctica, las medidas con nanofluidos se han realizado con tres hilos físicamente distintos (pero de la misma longitud aproximada de 4 cm) que denominamos H6, H7 y H8⁶⁶. Para facilitar el proceso de medida, la calibración de estos tres hilos se hizo únicamente con n-eicosano nC_{20} , que es el n-alcano que hemos utilizado como líquido base para la preparación de todos los nanofluidos. Es decir, a la vista de los resultados presentados en el Capítulo 6, no se consideró necesario usar agua o dimetil ftalato para la calibración de los hilos cortos utilizados en este capítulo.

Como ejemplo de las rondas de calibración de los tres hilos utilizados, mostramos en la Figura 7.3 la conductividad térmica obtenida para el n-eicosano⁶⁷ con los hilos H6, H7 y H8, según se indica. En la elaboración de la Figura 7.3 se ha utilizado, para cada hilo, el valor de la constante de calibrado A considerado óptimo. Puede observarse en la Figura 7.3 que los valores obteni-

⁶⁶ También distintos del hilo H5 de 4 cm utilizado en el Capítulo 6.

⁶⁷ Tras adoptar para la constante de calibrado a su valor óptimo (ver Sección 3.3.2 y Sección 6.3.2)

dos para la conductividad térmica son muy parecidos con los tres hilos, todos dentro del mismo margen de error, tanto en la fase sólida como en la líquida. Los valores son congruentes con los obtenidos con hilos largos en el Capítulo 4 y con los datos de la literatura, que no se añaden a la Figura 7.3 por motivos de claridad.

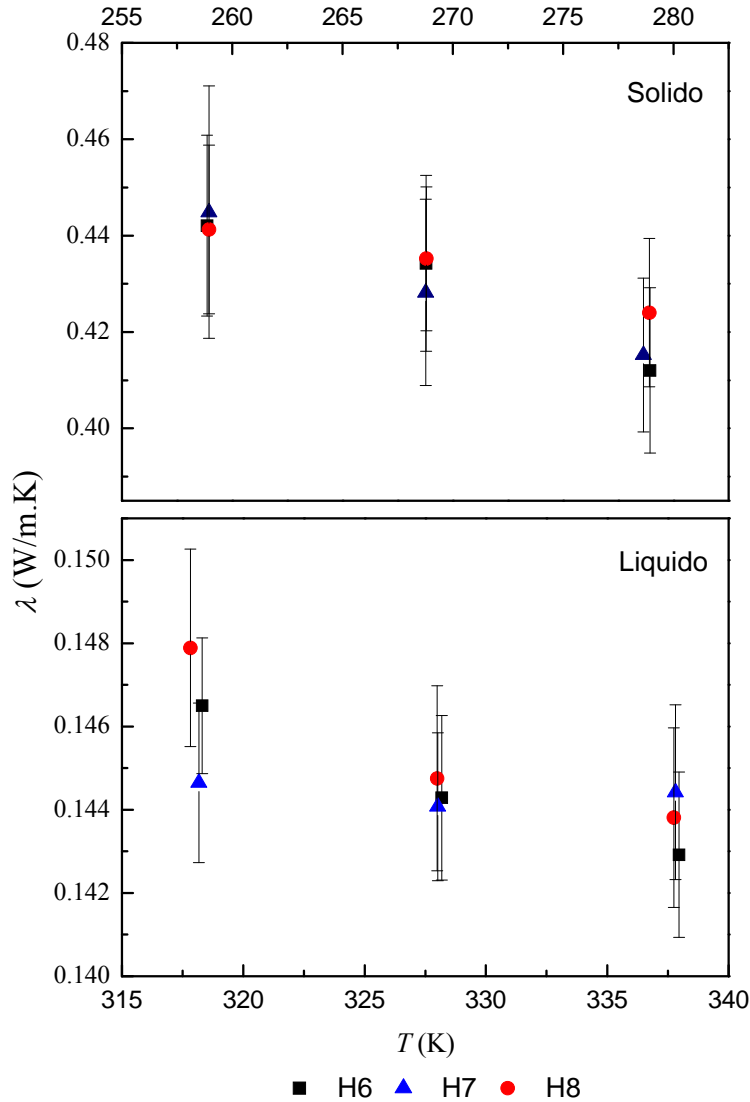


Figura 7.3. La conductividad térmica del n-eicosano para los hilos H6, H7 y H8. Los datos obtenidos en fase sólida se presentan en el panel superior y los obtenidos en fase líquida en el panel inferior

Para reportar cuantitativamente las medidas de la conductividad térmica realizadas, ya sea de nanofluidos o de nanocompuestos, se ha procedido del siguiente modo. En primer lugar, para cada nanofluido y cada temperatura se calculó la mejora de $\Delta\lambda$, incremento o *enhancement* en la conductividad térmica efectiva, que como es habitual, definiremos por la fórmula:

$$\Delta\lambda(\%) = \frac{\lambda_{\text{eff}} - \lambda_0}{\lambda_0} \cdot 100 \quad (7.2)$$

donde λ_{eff} representa la conductividad térmica medida cuando se dispersan nanopartículas en un líquido base, de conductividad λ_0 a la misma temperatura. Por consiguiente, λ_{eff} representará un nanofluido en estado líquido o un nanocompuesto en estado sólido, dependiendo de la temperatura. En principio, y teniendo en cuenta la discusión de errores en el método THW de la Sección 3.3.2, es esperable que la precisión en las medidas de la mejora $\Delta\lambda$ sea mayor que la precisión de la propia medida absoluta de λ , ya que los errores sistemáticos incluidos en la constante de calibrado A se cancelan entre el numerador y el denominador de la ecuación (7.2). Sin embargo, hay otros factores (principalmente asociados a la inestabilidad e inhomogeneidad de las muestras) que causan que la falta de reproducibilidad en los valores realmente obtenidos para $\Delta\lambda$ sea mucho mayor, normalmente del orden de $\pm 10\%$. Este resultado no es sorprendente y, de hecho, es típico en la investigación con nanofluidos donde la reproducibilidad o dispersión en los valores obtenidos para cualquier propiedad termofísica es, al menos, de ese orden.

Por otra parte, algunas de las mejores medidas experimentales disponibles en la literatura muestran que la mejora $\Delta\lambda$ es casi independiente de la temperatura [20-22]. Por ese motivo, y para obtener una mejor estadística, al igual que en investigaciones previas en este laboratorio [21], obtendremos un valor más fiable de $\Delta\lambda$ promediando sobre la temperatura. Sin embargo, como el objetivo de este trabajo es distinguir entre nanofluidos y nanocompuestos, realizaremos dos promedios diferentes, uno sobre los valores de la mejora $\Delta\lambda$ obtenidos en fase sólida (es decir, a las temperaturas de 258 K, 268 K y 278 K) y otro promedio sobre los valores de la mejora $\Delta\lambda$ obtenidos en fase líquida (es decir, a las temperaturas de 318 K, 328 K y 338 K). Quizá el estudio más exhaustivo sobre la dependencia de la mejora con la temperatura es el de Das et al. [1], que muestra que en un rango de 20 K la mejora, dependiendo del tipo de nanopartícula, puede variar en un 10%. Como la propia reproducibilidad de las medidas realizadas en este estudio no supera ese 10%, pensamos que la posible dependencia de la mejora en la temperatura no es muy significativa en el rango que nos interesa, lo que justifica el procedimiento de promedios adoptado.

En resumen, a partir de las medidas de la conductividad térmica y por aplicación de la ecuación (7.2) se han obtenido para cada nanofluido (conteniendo distintas partículas y/o distinta concentración) una mejora o *enhancement* en fase sólida, y otra mejora o *enhancement* en fase líquida. En lo que sigue discutiremos los resultados obtenidos siguiendo este protocolo, agrupando los sistemas estudiados por el tipo de nanopartícula que contienen. Discutiremos únicamente la dependencia de la mejora $\Delta\lambda$ en la fracción de volumen de nanopartículas, distinguiendo, en cada caso, entre estado sólido y estado líquido. No discutiremos, por tanto, una posible dependencia de la mejora $\Delta\lambda$ en la temperatura. Equivalentemente, se puede decir que la baja precisión y/o reproducibilidad de nuestras medidas nos impide hacer ese análisis.

7.5.1 Nanofluidos con óxido de cobre (CuO)

Comenzamos por los nanofluidos y nanocompuestos que se obtienen dispersando CuO en n-eicosano. El CuO es uno de los nanopulvos más populares en la investigación con nanofluidos. Se sintetiza fácil y económicamente, y se pueden conseguir distribuciones relativamente monodispersas, con un tamaño de partícula bastante bien definido. De hecho, los ensayos SAXS de la Sección 7.2 mostraron que se trata del nanopulvo más monodisperso de los que disponemos.

A la hora de dispersar nanopulvos de CuO en n-eicosano hemos observado que, a medida que aumenta la carga de nanopartículas, las partículas de CuO presentan una tendencia a acumularse en las paredes de la célula de medida. Este hecho ha limitado la carga máxima de nano-

partículas que hemos podido investigar a un 4% en fracción de volumen. Por consiguiente, se prepararon nanofluidos de CuO en n-eicosano a cuatro concentraciones diferentes, a saber: $\phi=2.0\%$, $\phi=3.0\%$, $\phi=3.5\%$ y $\phi=4.0\%$ en fracción de volumen. Debemos señalar que también se preparó una muestra y se realizó una serie de medidas con $\phi=1.0\%$, pero que hubo que rechazarla por falta de reproducibilidad. Como ya se comentó al final de la Sección 7.3, el aumento de viscosidad asociado a una mayor carga de partículas puede, en algunos casos, estabilizar las muestras.

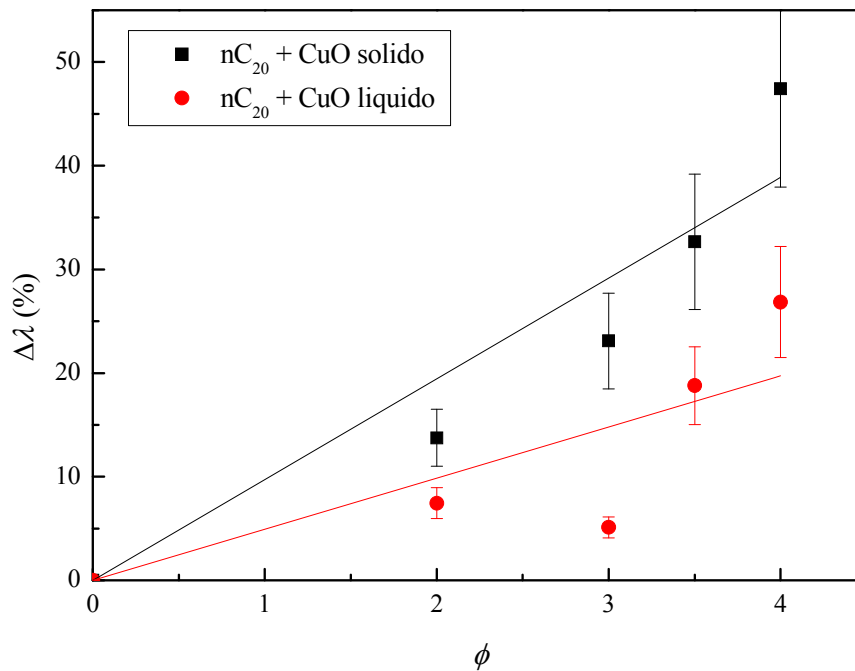


Figura 7.4. Mejora $\Delta\lambda$ de la conductividad térmica efectiva al dispersar nanopartículas de CuO en n-eicosano, como función de la fracción de volumen ϕ de nanopartículas (ambas cantidades en %). Como se indica, los símbolos negros son para el sistema en fase sólida (nanocompuesto) y los puntos rojos son para el sistema en fase líquida (nanofluido). Las rectas son ajustes por mínimos cuadrados de los respectivos puntos experimentales, que deben considerarse simplemente como guía para la visualización.

La Figura 7.4 muestra en forma gráfica los resultados experimentales obtenidos en el desarrollo de esta Tesis Doctoral para la mejora $\Delta\lambda$ de la conductividad térmica efectiva al dispersar nanopartículas de CuO en n-eicosano, en función de la fracción de volumen ϕ de nanopartículas. Como se indica los símbolos negros son para el sistema en fase sólida (nanocompuesto) y los puntos rojos para el sistema en fase líquida (nanofluido). Con el fin de facilitar la visualización e interpretación de la gráfica se han realizado ajustes lineales⁶⁸ de los puntos experimentales en cada una de las fases, que también se han representado en la Figura 7.4⁶⁹ y que deben considerarse únicamente como guía de lectura. Una primera observación que se puede hacer a partir de los datos presentados en la Figura 7.4 es que, para el sistema CuO + n-eicosano, la mejora $\Delta\lambda$ es siempre positiva y aumenta con la concentración de nanopartículas en el volumen. La mejora es, aparentemente, más importante en fase sólida, mientras que en fase líquida la mejora no es tan significativa y, de hecho, presenta un descenso a la fracción de volumen del 3%. En cualquier caso, estos hechos hay que interpretarlo en el contexto de alta incerti-

⁶⁸ A una recta que pasa por el origen, con un sólo parámetro libre.

⁶⁹ Y en figuras semejantes para otros nanopulvos, que iremos presentando

dumbre y baja reproducibilidad típico de las medidas con nanofluidos. Concluimos, en cualquier caso, que la adición de nanopolvos mejora la conductividad térmica del nanofluido, en comparación con el n-eicosano puro y que una mayor carga de partículas supone una mayor mejora de $\Delta\lambda$. Obsérvese en la Figura 7.4 que la mejora obtenida en la conductividad térmica es cuantitativamente bastante importante, llegando en estado sólido hasta un 50% para una fracción de partículas de apenas un 4%.

Se ha realizado una revisión bibliográfica extensiva, con el fin de localizar datos en la literatura con los cuales comparar los valores de la conductividad térmica medidos en este trabajo. Desgraciadamente, para dispersiones de nanopolvos en n-eicosano el único artículo que hemos podido localizar en revistas científicas con revisión por pares es el de Nabil & Khodadadi [6], que, precisamente, dispersan en n-eicosano nanopolvos de CuO. No hemos podido localizar ningún otro estudio con n-eicosano como líquido base para poder comparar los demás nanopolvos estudiados en esta tesis.

Nabil & Khodadadi [6] estudiaron la conductividad térmica efectiva de materiales compuestos de nanopolvos de CuO y n-eicosano en estado sólido. Las medidas de λ se realizaron por la técnica experimental de la fuente plana transitoria y, utilizando un baño de temperatura controlado, llevaron a cabo mediciones entre 283 K y 308 K. Nabil & Khodadadi [6] utilizaron dos tipos de muestras la primera solidificada a temperatura ambiente y la segunda solidificada en un baño con hielo. Para realizar una comparación con nuestro estudio solo hemos tenido en cuenta los valores de la mejora $\Delta\lambda$ para muestras solidificadas a temperatura ambiente, aunque las diferencias de la conductividad térmica entre los dos casos no son significativas. Nabil & Khodadadi [6] prepararon ocho fracciones diferentes en peso (0%, 1%, 2%, 3,5%, 5%, 6,5%, 8% y 10 %) de nanopartículas, y utilizaron oleato de sodio como dispersante para estabilizar las muestras. En general, obtuvieron una mejora pequeña en todas las muestras que analizaron. Como Nabil & Khodadadi [6] reportan las concentraciones en fracción de masa, para realizar un estudio comparativo cuantitativo con nuestros datos, utilizaremos la siguiente relación para cambiar de fracción de peso a fracción de volumen [23]

$$\phi = w_{np} \left(\frac{\rho_{fb}}{\rho_{np}} \right) \quad (7.3)$$

donde w_{np} es la fracción en peso de la muestra. La ecuación (7.3) se obtiene simplemente realizando una expansión en serie de potencias en la variable w_{np} en la ecuación (7.1) y quedándose en orden lineal, lo que es una buena aproximación para concentraciones pequeñas. La Tabla 7.5 presenta una comparación cuantitativa entre los valores para la conductividad térmica obtenidos por Nabil & Khodadadi [6] y los valores de la conductividad térmica obtenidos en este trabajo. En la segunda columna de la Tabla 7.5 se muestran las estimaciones de las fracciones de volumen utilizadas por Nabil & Khodadadi [6] a partir de las fracciones de masa (primera columna) y la ecuación (7.3). La comparación no es directa porque, aunque se cubre el rango estudiado por nosotros, los datos de [6] están medidos en todos los casos con fracciones de volumen de partículas diferentes de la empleadas en este trabajo. Además debe tenerse en cuenta que los datos de [6] se refieren a la temperatura de 283 K, mientras que los nuestros son para un promedio de los valores de temperatura utilizados en fase sólida, en cualquier caso inferior a la temperatura utilizada por ellos.

Comparando en la Tabla 7.5 los valores de ϕ al 2% y al 4% de nuestro estudio con los valores más cercanos de Nabil & Khodadadi [6], de $\phi=1.5\%$ y 3.76% , se observa que nosotros obtenemos valores de la conductividad térmica significativamente más altos. De hecho la mejora $\Delta\lambda$ correspondiente a los datos de [6] para $\phi=5\%$ es aproximadamente $\Delta\lambda=1.5\%$, mientras que nosotros para una fracción de volumen comparable y en estado sólido hemos obtenido una

mejora de hasta un 50%. No tenemos una explicación para esta discrepancia tan grande, que no pensamos que esté relacionada con el hecho de que en [6] use una pequeña cantidad de surfactante. Al respecto simplemente mencionaremos que esta situación es habitual en la investigación con nanofluidos y/o nanocompuestos, donde grupos de investigación distintos trabajando sobre los mismos sistemas obtienen resultados completamente diferentes, véase una discusión más detallada sobre este punto en la Sección 2.7.

Tabla 7.5. Comparativa de la conductividad térmica de Nabil & Khodadadi [6] con los datos obtenidos en nuestro estudio. Obsérvense diferencias muy significativas, una característica que, por desgracia, es muy habitual en las investigaciones con nanofluidos.

Nabil & Khodadadi , [6]			Este estudio	
w_{np} (%)	ϕ (%)	λ (W/m K)	ϕ (%)	λ (W/m K)
1	0.75	0.433	-	-
2	1.5	0.4552	2.0	0.48 ± 0.02
3.5	2.63	0.4490	3.0	0.53 ± 0.03
5	3.76	0.4394	3.5	0.57 ± 0.03
6.5	4.89	0.4360	4.0	0.63 ± 0.03
8	6.01	0.4675	-	-
10	7.52	0.4761	-	-

Por lo que respecta a los datos de la conductividad térmica obtenidos en la fase líquida y representados en la Figura 7.4, al igual que para las otras nanopartículas que restan por ser presentadas, no disponemos de estudios previos sobre exactamente el mismo sistema con los que puedan ser comparados. Por lo tanto, se hará una breve descripción de otros estudios realizados con CuO pero con otros líquidos base que puedan ser comparables al n-eicosano. Moghadassi et al. [24] estudiaron el efecto de la adición de nanopartículas de CuO en la conductividad térmica de una parafina común y en la del monoetilenglicol (MEG) a 298 K y con la técnica del hilo caliente, obteniendo para ambos líquidos una mejora $\Delta\lambda$ positiva. Cuantitativamente, por ejemplo, Moghadassi et al. [24] midieron una mejora $\Delta\lambda$ de 9.18% y 10.33% en monoetilenglicol y parafina respectivamente, para una fracción de volumen del 1%; mientras que la mejora ascendió hasta un 47.93% y un 51.9% en monoetilenglicol y parafina respectivamente, a una fracción de volumen de 5%. Estos resultados [24] resultan, desde un punto de vista cuantitativo, más compatibles con los nuestros de la Figura 7.4 que con los obtenidos por Nabil & Khodadadi [6]. Aunque en nuestro caso, para el estado líquido, la mejora medida no superó el 30%. De nuevo, no pensamos que estas discrepancias tengan ningún fundamento físico, y hay que interpretarlas en el contexto de alta incertidumbre y baja reproducibilidad típico de las medidas con nanofluidos.

Aparte de los valores cuantitativos, es interesante el estudio que hacen Moghadassi et al. [24] de la dependencia de la mejora $\Delta\lambda$ en varios factores: la concentración de nanopartículas, el tamaño de las nanopartículas, y el tipo de líquido base. Dos tipos de nanopulvos de CuO fueron dispersados, uno con un tamaño medio de nanopartículas de 30 nm, y otro de 40 nm. Además utilizaron ácido oleico para ayudar a que las nanopartículas se dispersen mejor. En primer lugar se observaron [24] que la mejora $\Delta\lambda$ en los nanofluidos aumenta con el incremento en la concentración de nanopartículas. Este es un comportamiento que también se observa en la Figura 7.4, y que, a pesar de la gran dispersión cuantitativa observada, es sistemático en todos los estudios de nanofluidos. La explicación más probable para este comportamiento es, simplemente, que la distancia entre nanopartículas en la dispersión disminuye a medida que aumenta la concentración de las mismas. En cuanto al efecto del tamaño de las nanopartículas, Moghadassi et al. [24] encontraron que $\Delta\lambda$ aumentaba cuando el tamaño de la partícula se reduce. Es curiosa la explicación que Moghadassi et al. [24] proponen para esta observación,

como efecto del movimiento browniano. Según ellos, las partículas más pequeñas presentarían mayor agitación browniana, lo que conduce a una mayor la conductividad térmica. A este respecto conviene mencionar que nuestros datos de la Figura 7.4 parecen contradecir dicha hipótesis, ya que tentativamente y con todas las reservas oportunas, encontramos una mejora $\Delta\lambda$ mayor en sólido (cuando no hay movimiento browniano) que en líquido.

Otra conclusión de Moghadassi et al. [24] es que la mejora $\Delta\lambda$ en la conductividad térmica para los nanofluidos CuO-parafina era mayor que la mejora en nanofluidos CuO-MEG. A pesar de que la diferencia sea muy poco significativa, es de nuevo curiosa la interpretación que hacen Moghadassi et al. [24] de este resultado. Afirman que es posible que, en un nivel fundamental, la diferencia de viscosidad entre los dos fluidos pueda dar cuenta de ello. Fluidos de baja viscosidad permiten que las partículas interactúen más rápidamente entre sí, lo que, a su vez, conduce a más interacciones partícula-partícula en un período dado de tiempo. Como resultado, el calor se transferiría más fácilmente a las partículas en el caso de MEG que en el caso de la parafina [24]. Sin embargo, sus datos experimentales parecen decir lo contrario.

Por supuesto, cuando se trata de nanopartículas de CuO hay que mencionar los trabajos originales de Eastman et al. [25] que fueron el punto de partida de todo el interés reciente en la medida de propiedades térmicas de nanofluidos. Eastman et al. [25] en algunos de sus trabajos originales [25, 26] utilizaron partículas de CuO con diámetro medio de 35 nm dispersas en etilenglicol (EG) y midieron las mejoras en la conductividad térmica utilizando la técnica del hilo caliente. Obtuvieron una mejora máxima $\Delta\lambda$ de aproximadamente un 20% para una fracción en volumen del 4 % de CuO. Este dato es, cuantitativamente, comparable con nuestros resultados de la Figura 7.4, aunque se trata obviamente de líquidos base diferentes.

Harikrishnan & Kalaiselvam [27] presentaron una investigación experimental de nanofluidos ácido CuO-oleico dispersas en una mezcla de ácido acético/agua. Con la ayuda de un dispositivo NanoFlash midieron la conductividad térmica a la temperatura ambiente de 298 K, a la que dicho sistema está en estado líquido. Estudiaron la conductividad térmica de los nanofluidos en función de la concentración de nanopartículas para el rango de 0.5% a 2% en fracción en peso, y encontraron un aumento no lineal de la conductividad térmica conforme aumenta la concentración de las nanopartículas, llegando a obtener una mejora $\Delta\lambda$ de hasta un 98.66% para la mayor concentración de 2% en peso. Esta mejora espectacular es probablemente debida al hecho de que cuanto mayor es la concentración de nanopartículas de CuO en ácido oleico, más fácil es la aglomeración de las nanopartículas de CuO.

Jesumathy et al.[28]presentaron un estudio de nanofluidos de CuO con un tamaño medio de partícula de 40 nm en cera de parafina, por consiguiente, en estado sólido. Midieron la conductividad térmica con una sonda KD2 para fracciones en peso de 2%, 5% y 10%. Los resultados mostraron una mejora $\Delta\lambda$ del 6%, 6.7% y 7.8% para cada una de las fracciones en peso, respectivamente. Estos datos en estado sólido son, cuantitativamente, parecidos a los de Nabil & Khodadadi [6] y muy inferiores a los obtenidos por nosotros en la Figura 7.4.

Karthik et al. [29] utilizaron un dispositivo 3 ω para medir la conductividad térmica de los nanofluidos de CuO + agua desionizada con fracciones de volumen de 0.025%, 0.05% y 0.1%, y temperaturas entre 288 K y 308 K. Se observa una mejora en la conductividad térmica con respecto a la del líquido base de entre un 13% y un 25%. Lee et al. [30] investigaron la conductividad térmica de dispersiones de CuO en agua y en etilenglicol por el método THW, y fracciones en volumen comprendidas desde el 1% hasta el 5%. Sus resultados mostraron que para el sistema CuO/EG, la conductividad mejoró en más de un 20% para una fracción de volumen de 4%. Para fracciones de volumen por debajo del 5%, la conductividad térmica mejora casi linealmente con la fracción de volumen, pero con diferentes tasas de incremento para cada sistema. Los datos con EG en estado líquido obtenidos por estos dos grupos de investigadores [29, 30] son,

cuantitativamente, compatibles con los obtenidos por nosotros en la Figura 7.4 con n-eicosano y mucho mayores que los de Nabil & Khodadadi [6].

Li & Peterson [31] Estudiaron el efecto en la variación con la temperatura y la fracción de volumen de la $\Delta\lambda$ en suspensiones de CuO/H₂O. El CuO con un diámetro de 29 nm se mezcló con agua destilada a fracciones de volumen 2%, 4%, 6%, y 10 %, y la λ de las suspensiones resultantes se evaluó a temperaturas que van desde 300.65 K a 307.85 K. Para la fracción de volumen 6% de CuO/H₂O se obtuvo una mejora en la conductividad térmica efectiva del 152% con respecto a la del agua destilada pura. Se trata de uno de los resultados más espectaculares publicados en revistas científicas con revisión por pares.

Finalmente, y para terminar, mencionaremos un estudio previo realizado en el Departamento de Física Aplicada I de la UCM. Vázquez Peñas et al. [21] presentaron resultados experimentales para la conductividad térmica de varios nanofluidos entre los que se encuentra el CuO en agua y EG, hasta un 4.6% en fracción en peso, correspondiendo a un 1% en volumen. Las mediciones se realizaron mediante la técnica de hilo caliente multi-corriente, al igual que las del presente trabajo. La máxima mejora que Vázquez Peñas et al. [21] obtuvieron con nanofluidos CuO/EG fue de $\Delta\lambda = 5.35\%$ a la temperatura más alta medida (352.95 K) y a una fracción de volumen $\phi \approx 1\%$. Este dato es perfectamente compatible con las mejoras medidas en esta Tesis Doctoral en estado líquido debidas a la adición de nanopartículas de CuO, que fueron mostradas en la Figura 7.4.

7.5.2 Nanofluidos con óxido de silicio (SiO₂)

El manejo de los nanopulvos de silicio resulta bastante complicado para realizar la dispersión en el n-eicosano, ya que se forman muchas burbujas de aire que son difíciles de eliminar, incluso después de una hora en el baño de ultrasonidos. Como consecuencia, hemos podido realizar medidas suficientemente reproducibles sólo en muy pocos casos. De hecho, hemos tenido que descartar ciertos valores de fracción de volumen porque no resultaban viables para este estudio.

La Figura 7.5 resume en forma gráfica los resultados reproducibles que hemos podido obtener con estos nanopulvos. Se pueden observar únicamente dos valores en fracción de volumen, tanto para la fase sólida como para la fase líquida, además sólo para $\phi = 2.0\%$ se han obtenido resultados reproducibles en las dos fases. Por consiguiente, resulta difícil una comparación entre las dos fases o saber cuál es la tendencia real de estos datos para mayores concentraciones de nanopartículas de SiO₂. En cualquier caso, lo que es claro en la Figura 7.5 es que la mejora $\Delta\lambda$ aumenta en ambas fases a mayor carga de nanopartículas. Como ya se indicó, este es uno de los pocos resultados consistentes en toda la investigación con nanofluidos. Sorprende que en fase sólida la mejora es, aparentemente, muy superior a la mejora en fase líquida. De todas formas, esta conclusión no es firme y, debido a los pocos puntos experimentales que se han podido obtener, necesita ser revisada.

Como ya se ha mencionado, sólo se han encontrado estudios con nanopulvos de silicio en líquidos base diferentes del n-eicosano. En nuestro mismo laboratorio, Vázquez Peñas et al. [21] estudiaron hace unos años el efecto de la adición de nanopartículas de SiO₂ en agua a dos concentraciones: 1.2% y 2.2% en fracción en volumen. Aunque se realizaron medidas a distinta temperatura, al igual que nosotros aquí, se observó que la mejora $\Delta\lambda$ no depende significativamente de ella. Las mayores mejoras que ellos [21] obtuvieron fueron: $\Delta\lambda = 1.53\%$ para una fracción de volumen $\phi = 1.2\%$ y una temperatura de 332 K; y $\Delta\lambda = 3.49\%$ para una fracción de volumen $\phi = 2.2\%$ a una temperatura de 317.95 K. Puede observarse que estos números son compatibles con los resultados de la Figura 7.5 para el estado líquido. También citaremos a Xie

et al. [20] que reportaron medidas de λ de diversos nanopulvos, entre los que se encuentra el SiO_2 , en diferentes líquidos base. Los nanopulvos de SiO_2 con una concentración en volumen de $\phi = 3\%$ en EG dieron como resultado una mejora en la conductividad térmica del orden de un 20%. Es interesante señalar que, como en nuestro caso, este valor se mantuvo casi constante con la variación de temperatura. Cuantitativamente, los resultados de Xie et al. [20] no son incompatibles con los nuestros, obsérvese que en estado sólido hemos medido un $\Delta\lambda = 16\%$ para $\phi = 3\%$.

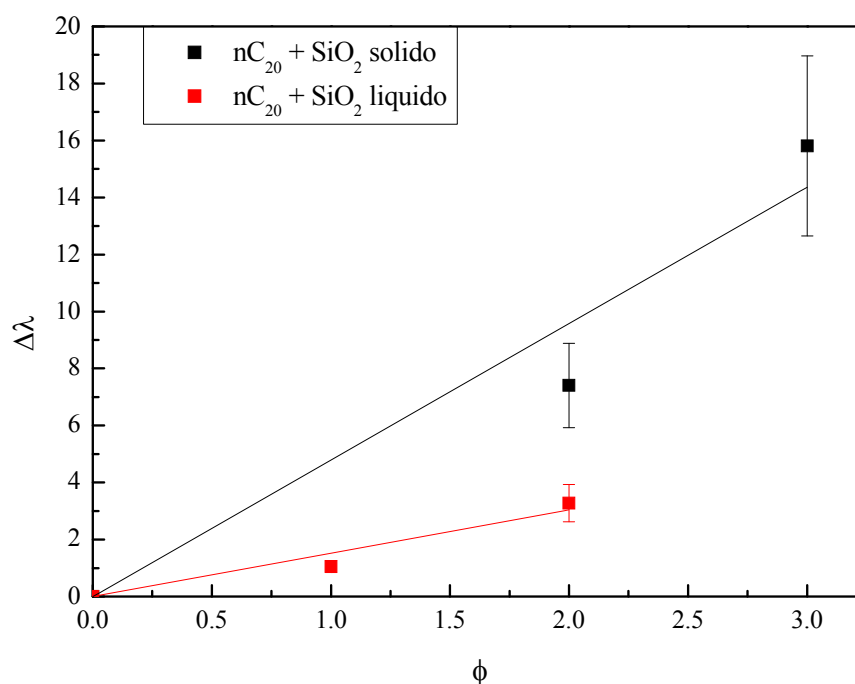


Figura 7.5. Mejora $\Delta\lambda$ de la conductividad térmica efectiva al dispersar nanopartículas de sílice (SiO_2) en n-eicosano, como función de la fracción de volumen ϕ de nanopartículas (ambas cantidades en %). Como se indica, los símbolos negros son para el sistema en fase sólida (nanocompuesto) y los puntos rojos para el sistema en fase líquida (nanofluido). Las rectas son ajustes por mínimos cuadrados de los respectivos puntos experimentales.

7.5.3 Nanofluidos con óxido de titanio (TiO_2)

Al igual que en los apartados anteriores, se presentan en forma gráfica los resultados obtenidos para nanofluidos con óxido de titanio (TiO_2). La Figura 7.6 muestra la mejora $\Delta\lambda$ obtenida al dispersar nanopulvos de TiO_2 en n-eicosano a diferentes concentraciones, distinguiendo entre fase sólida y fase líquida. Para la fase sólida los resultados a concentraciones más altas no fueron reproducibles y tuvieron que ser rechazados. En cualquier caso, se observa un claro incremento de la mejora $\Delta\lambda$ con la carga de partículas. En la fase líquida también se observa un incremento de la mejora $\Delta\lambda$ en función de la concentración en volumen de nanopartículas. Aunque para las fracciones de 1.5% y 3.5% los valores que muestra la Figura 7.6 son casi constantes, no consideramos significativo este hecho. Aquí, como en ocasiones anteriores, este resultado hay que interpretarlo en el contexto de alta incertidumbre y baja reproducibilidad típicas de las medidas con nanofluidos.

Como en los anteriores nanofluidos estudiados, sólo se han identificado estudios con nanopulvos de TiO_2 en líquidos base diferentes del n-eicosano. Duangthongsuk y Wongwises [12] utili-

zaron nanopartículas de TiO_2 dispersas en agua, variando la concentración en volumen desde un 0.2% hasta un 2%. La conductividad térmica de los nanofluidos fue medida con la técnica del hilo caliente transitorio, similar a nuestro caso. Se obtuvieron [12] datos para temperaturas que oscilan entre 288 K a 308 K y muestran que la conductividad térmica de nanofluidos mejora entre un 3-7% para el intervalo de concentración de volumen entre 0.2 % y 2.0 %. Estos resultados de Duangthongsuk y Wongwises [12] son, cuantitativamente, compatibles con los obtenidos por nosotros que se muestran en la Figura 7.6. Pequeñas diferencias pueden ser causadas por varios factores, tales como el tamaño distinto de las partículas, o las diferencias en la preparación de las muestras, el proveedor de las nanopartículas, o incluso en la técnica de medición. Se requieren más trabajos experimentales para sacar conclusiones concretas para explicar los detalles del comportamiento térmico de nanofluidos [12].

Algunos autores como Cabaleiro et al. [32] Utilizaron partículas de TiO_2 hasta concentraciones del 8.5% en volumen en dos líquidos base etilenglicol (GE) y propilenglicol (PG) y encontraron que las partículas disueltas en ambos líquidos aumentan la λ presentando una mejora $\Delta\lambda$ de 15.4% para el PG.

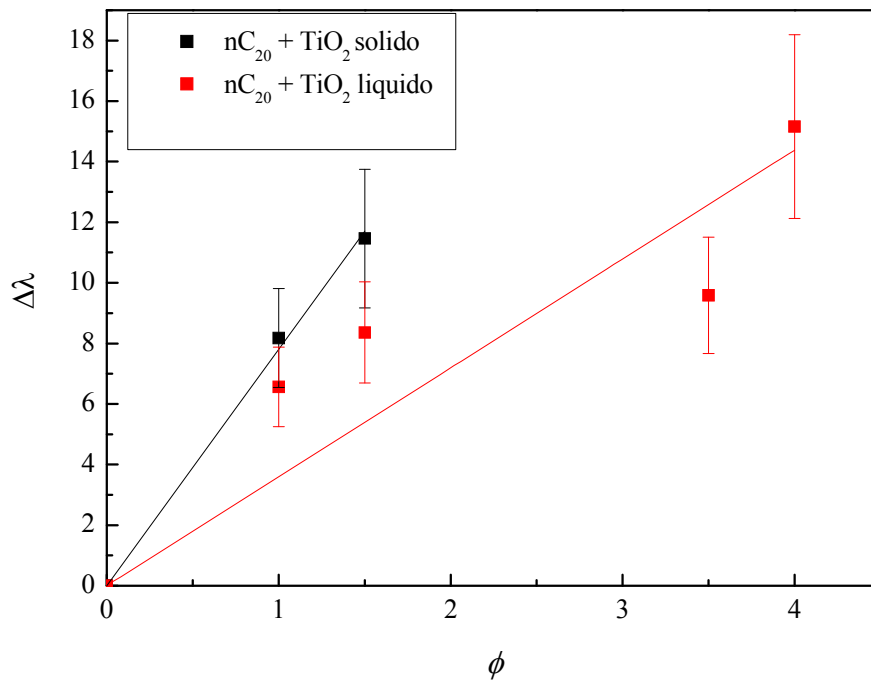


Figura 7.6. Mejora $\Delta\lambda$ de la conductividad térmica efectiva al dispersar nanopartículas de TiO_2 en n-eicosano, como función de la fracción de volumen ϕ de nanopartículas (ambas cantidades en %). Como se indica, los símbolos negros son para el sistema en fase sólida (nanocompuesto) y los puntos rojos para el sistema en fase líquida (nanofluido). Las rectas son ajustes por mínimos cuadrados de los respectivos puntos experimentales.

Murshed et al. [33] utilizaron dos tipos de nanopulvos de TiO_2 el primero con forma de cilindro ($\varnothing 10\text{nm} \times 40\text{nm}$, diámetro \times longitud) y el segundo con forma esférica ($\varnothing 15\text{nm}$) ambos dispersados en agua, y midieron la conductividad térmica con la técnica del hilo caliente. Los resultados mostraron que la conductividad térmica de estos nanofluidos mejoraba notablemente con el aumento en la fracción de volumen ocupada por nanopartículas. La conductividad térmica medida para las partículas esféricas de TiO_2 ($\varnothing 15\text{ nm}$) mejoró en un 29.70% para una fracción

de volumen de partícula de un 5%, mientras que para el TiO_2 cilíndrico ($\varnothing 10 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$), la mejora máxima observada fue de 32.80%, a la misma fracción de volumen de partículas [33]. Estos números resultan, cuantitativamente, mayores que los medidos por nosotros en la Figura 7.6. Además de que, como vemos, el tamaño y la forma de las nanopartículas también influyó en la mejora de la conductividad térmica de nanofluidos, un aspecto que nosotros no podemos investigar. Por otra parte, se debe señalar que los resultados experimentales de Murshed et al.[33] muestran una relación no lineal entre la mejora en la conductividad térmica y la fracción de volumen de partículas, particularmente para las cargas volumétricas más pequeñas (0.5%- 2%). Mientras que en el rango de cargas volumétricas más altas (desde un 2% hasta un 5%) el comportamiento es lineal. Es interesante señalar que, aunque faltan datos en la fase sólida, la Figura 7.6 parece mostrar también comportamientos no-lineales en la fase líquida, aunque siempre teniendo en cuenta la baja reproducibilidad de las medidas. En cualquier caso, también es posible que la dependencia no lineal para fracciones de volumen más bajas de nanopartículas observada en [33] pudiera ser debida a la influencia del agente tensioactivo CTAB, el tiempo de las muestras en el ultrasonido (8-10 horas), y las fuerzas de superficie hidrófobas en los nanofluidos.

7.5.4 Nanofluidos con óxido de hierro (Fe_3O_4)

Para la preparación de nanofluidos por dispersión de nanopulvos de Fe_3O_4 en n-eicosano, hubo que utilizar una cantidad mayor de nanopartículas que con los anteriores nanofluidos. Las partículas de Fe_3O_4 tienden a sedimentarse rápidamente en el n-eicosano, por consiguiente, es necesario que la viscosidad del nanofluido sea lo suficientemente elevada como para compensar esta rápida tendencia a la sedimentación, y que la muestra permanezca estable al menos por una semana, tiempo necesario para hacer las medidas. Por esos motivos, se optó por preparar suspensiones entre un 6% y un 8% de fracción de volumen. No se ha podido realizar medidas a concentraciones superiores al 8%, porque la muestra se saturaba y aparecían grandes aglomeraciones de partículas, dificultando la medida en la celda donde se encuentra el hilo de platino (Pt). De hecho, uno de los hilos utilizados se dañó con estas muestras tan viscosas y espesas.

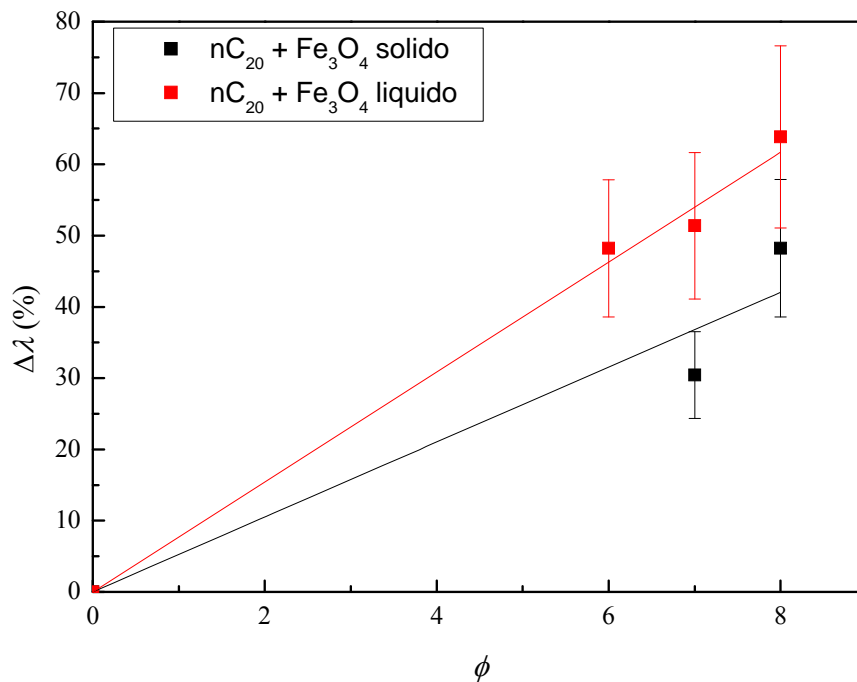


Figura 7.7. Mejora $\Delta\lambda$ de la conductividad térmica efectiva al dispersar nanopartículas de Fe_3O_4 en n-eicosano, como función de la fracción de volumen ϕ de nanopartículas (ambas cantidades en %). Como se indica, los símbolos negros son para el sistema en fase sólida (nanocompuesto) y los puntos rojos para el sistema en fase líquida (nanofluido). Las rectas son ajustes por mínimos cuadrados de los respectivos puntos experimentales.

Como en los nanofluidos anteriores, los resultados experimentales obtenidos para la mejora $\Delta\lambda$ se muestran gráficamente en la Figura 7.7, en la que puede observarse que para la fase sólida se ha suprimido el valor a 6% en volumen porque no ha ofrecido la reproducibilidad requerida. Por otra parte, puede observarse en la Figura 7.7 que para la fase líquida existe una tendencia casi lineal de los datos, siendo las mejoras $\Delta\lambda$ medidas algo mayores que las de la fase sólida.

La literatura para las partículas de Fe_3O_4 es casi inexistente y, lamentablemente, no se ha podido realizar ningún tipo de revisión o comparación bibliográfica.

7.5.5 Nanofluidos con nanotubos de carbono (MWNCT)

Al igual que con los nanopulvos de otros materiales, se prepararon varias muestras de nanopulvos de MWNCT en n-eicosano a distintas concentraciones. Cuando se añaden MWNCT al n-eicosano forman una suspensión no homogénea, inestable y con grandes aglomerados de MWNCT presentes localmente y observables a simple vista. La precipitación de tales aglomerados comienza después de pocos minutos. Por consiguiente, para conseguir una dispersión homogénea y estable, es imperativo someter la mezcla a vibración ultrasónica. La vibración ultrasónica, efectivamente, rompe los aglomerados MWNCT para formar una suspensión más uniforme, pero también puede tener el efecto no deseado de romper los propios MWNCT en trozos de pequeña longitud, como han comentado algunos autores [34].

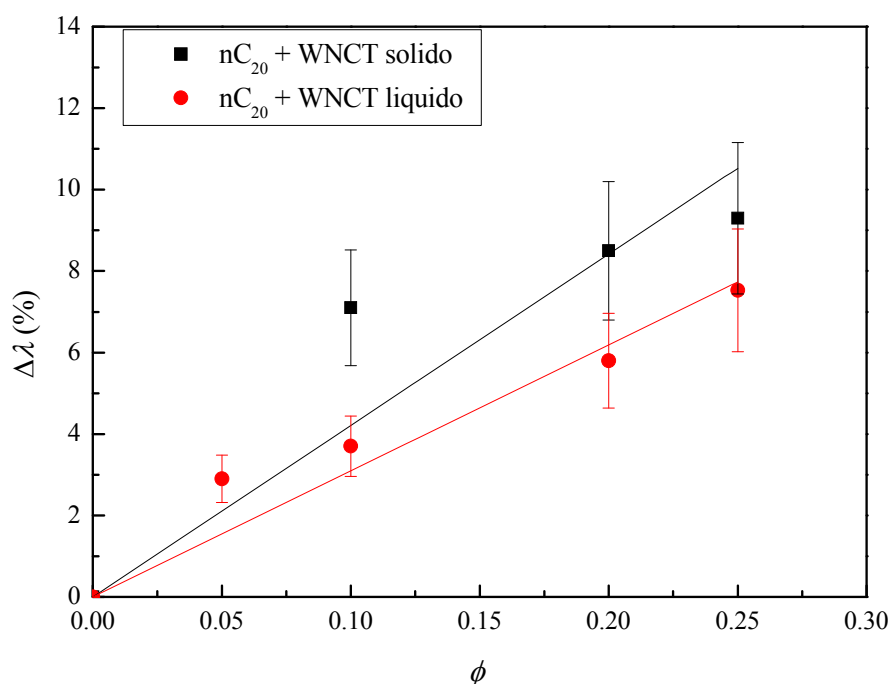


Figura 7.8. Mejora $\Delta\lambda$ de la conductividad térmica efectiva al dispersar nanotubos de carbono multi-pared MWNCT en n-ecosano, como función de la fracción de volumen ϕ de nanotubos (ambas cantidades en %). Como se indica, los símbolos negros son para el sistema en fase sólida (nanocompuesto) y los puntos rojos para el sistema en fase líquida (nanofluido). Las rectas son ajustes por mínimos cuadrados de los respectivos puntos experimentales.

En cualquier caso, tras someterlos a vibración ultrasónica vigorosa, se midió la mejora $\Delta\lambda$ en la conductividad térmica de los nanofluidos que preparamos. Los valores obtenidos se muestran en la Figura 7.8 como función de la fracción volumétrica de partículas ϕ . Se debe señalar que las medidas a fracción de volumen $\phi=0.05\%$ en estado sólido hubo que rechazarlas por falta de reproducibilidad. También cabe señalar que, debido al alto coste económico, se ensayaron con MWNCT concentraciones significativamente menores que en el caso de partículas de otros materiales.

De un examen de la Figura 7.8 se pueden extraer varias conclusiones. La mejora en λ es clara y, cuantitativamente, incluso mayor que en el caso de las nanopartículas de CuO ⁷⁰. Aunque los ajustes lineales añadidos a la Figura 7.8 se hayan hecho con intención puramente ilustrativa, se puede observar que, teniendo en cuenta la importante dispersión de los resultados experimentales, asumir una dependencia lineal en ϕ no es completamente descabellado en este caso. También señalaremos que, aparentemente, al igual que sucedía con las nanopartículas de CuO , la mejora mayor se da en fase sólida, donde para una concentración de $\phi=0.25\%$ la mejora es del 9.34%, en comparación con una mejora del 7.23% en fase líquida a la misma concentración.

Como en casos anteriores, al no existir datos para comparar nuestras medidas con n-ecosano como líquido base, se muestra a continuación una breve descripción de algunos trabajos publicados con nanopulvos de MWNCT en otros líquidos base. Assael et al. [34] determinaron la mejora en la conductividad térmica del agua en presencia de un 0.6% en volumen de MWNCT

⁷⁰ Téngase en cuenta, al comparar la Figura 7.4 con la Figura 7.8, el diferente rango de concentraciones.

y utilizando como agente dispersante el sodio dodecil sulfato (SDS). La conductividad térmica se midió con un instrumento de hilo caliente transitorio similar al nuestro. La máxima mejora observada [34] en la conductividad térmica fue de 38%. Aunque la concentración de nanotubos se sale fuera del rango investigado por nosotros, se debe señalar que sus resultados con agua parecen, cuantitativamente, algo superiores a los nuestros, aunque no muy alejados. Si extrapolamos a $\phi = 0.6\%$ la recta de ajuste en estado líquido de la Figura 7.8 obtenemos una mejora de un 20%. Es importante destacar que Assael et al. [34] llegaron a la conclusión que el uso del dispersante era totalmente necesario para obtener una mejora en la conductividad térmica. Por otra parte, hicieron énfasis en que el tiempo de homogeneización con ultrasonidos reduce claramente la mejora $\Delta\lambda$ del nanofluido, hecho que relacionaron con la rotura y por lo tanto, la reducción en la longitud de los nanotubos. Como nosotros no usamos dispersantes químicos hemos tenido que utilizar ultrasonidos y, quizá, por ese motivo pudiera ser que nuestras mejoras sean un tanto inferiores a las de Assael et al. [34].

Chen et al. [22] estudiaron la conductividad térmica de MWNCT funcionalizados con hidróxido de potasio para modificar su superficie y hacerlos más hidrófilos y, por consiguiente, más fáciles de dispersar. Utilizaron como líquido base EG y también midieron con la técnica del hilo caliente. Sus resultados para una fracción de volumen de $\phi = 1\%$ fueron de una mejora de hasta un 17.5%. Al igual que nosotros, no observaron cambios evidentes en la mejora como función de la temperatura. Viene bien recordar aquí que los datos presentados en la Figura 7.8 se obtuvieron promediando tres temperaturas distintas en cada caso. Las mejoras obtenidas por Chen et al. [22] son, aparentemente, inferiores a las nuestras o a las de Assael et al. [34]. Es difícil evaluar la influencia que la reacción química con KOH haya podido tener en sus resultados.

Cui et al. [35] realizaron un interesante estudio con nanopulvos de NCT (nanotubos de carbono de pared simple) con fracciones en peso de 1%, 2%, 5%, y 10% dispersos en cera de soja y en parafina. Las medidas de la conductividad térmica fueron realizadas en un rango de temperatura de 298 K a 318 K aproximadamente, y los resultados experimentales aportados muestran efectivamente una importante mejora en la conductividad térmica para un 10% en peso de NTC. Los valores obtenidos tanto para la cera de soja como para la parafina fueron de $\Delta\lambda = 24.38\%$ y $\Delta\lambda = 40.62\%$, respectivamente. Por otra parte, Hilding et al. [36] prepararon MWCNT con una fracción de volumen de $\phi = 1\%$ en agua y utilizaron como dispersante el sodio dodecil sulfato (SDS) para romper los agregados de MWNCT. Midieron una mejora de hasta $\Delta\lambda = 11.3\%$, un tanto inferior a la nuestra, o a la de Assael et al. [34].

7.6 Comparación con modelos teóricos.

Tras la descripción de los resultados experimentales obtenidos, a continuación compararemos éstos con los distintos modelos teóricos propuestos para la conductividad térmica efectiva de sistemas heterogéneos. Los modelos que utilizaremos en esta Sección fueron descritos con algo de detalle en la Sección 2.4.1. Las ecuaciones finales que hemos utilizado aquí para evaluar las predicciones teóricas están resumidas en la Tabla 2.7. Esta discusión de resultados la presentaremos en tres secciones. Primero discutiremos la existencia, o no, de anomalía distinguiendo las partículas cuasi-esféricas (CuO , SiO_2 y TiO_2) de las partículas no-esféricas (Fe_3O_4 y MWCNT). En una tercera sección compararemos las mejoras (y posibles anomalías) medidas en fase sólida y en fase líquida para aproximarnos, con la debida cautela, a la influencia del movimiento browniano en la conductividad térmica.

7.6.1 Nanopartículas cuasi-esféricas

La comparación con los modelos teóricos la haremos gráficamente. Comenzamos mostrando en la Figura 7.9 la mejora de la conductividad térmica $\Delta\lambda$ en función de la concentración de volumen ϕ para dispersiones de nanopartículas cuasi-esféricas en *n-eicosano*, tanto en estado sólido (paneles de la izquierda) como en estado líquido (paneles de la derecha). Los paneles superiores de la Figura 7.9 contienen los datos para nanopartículas de CuO, los del medio para nanopartículas de SiO₂ y los inferiores, nanopartículas de TiO₂. Los datos experimentales se muestran, en todos los casos, con símbolos rellenos. Se trata, exactamente, de los mismos datos que se mostraron en la Figura 7.4 para el CuO, la Figura 7.5 para el SiO₂ y la Figura 7.6 para el TiO₂. Se han añadido en la Figura 7.9, con símbolos diferentes según se indica, las predicciones del modelo de Maxwell, del modelo de Hamilton-Crosser⁷¹, del modelo de Jeffrey y del modelo de Lu-Lin (este último supuestas partículas esféricas). Para estos cálculos teóricos se han utilizado las ecuaciones resumidas en la Tabla 2.7 y, para cada partícula, los valores de la conductividad térmica se mostraron en la Tabla 7.3. Estos valores de conductividad se refieren a la fase sólida poli-cristalina de cada uno de los tres compuestos, y se obtuvieron de las referencias también indicadas en la propia Tabla 7.3. Para la conductividad térmica del fluido base, λ_0 , también necesaria en los cálculos teóricos, se ha utilizado el mismo número que en la Sección 7.4.1 para computar la mejora $\Delta\lambda$. Como se ha explicado anteriormente, se obtiene haciendo dos promedios sobre temperaturas, en sólido y en líquido, de las medidas experimentales de λ obtenidas con el mismo hilo para el *n-eicosano* puro, que se mostraron en la Figura 7.3.

En primer lugar, observamos en la Figura 7.9 que las diferencias entre las predicciones teóricas de los 4 modelos clásicos de medio efectivo utilizados son muy pequeñas, del orden de apenas unos pocos tantos por ciento. Las diferencias en las predicciones resultan aparentemente un poquito mayores en el caso de las nanopartículas de SiO₂ y el modelo de Lu-Lin [37]. Aunque debe tenerse en cuenta la diferencia de escala en el eje vertical, también hay que señalar (ver Tabla 7.3) que el sílice es la nanopartícula de menor la conductividad térmica intrínseca y que el modelo de Lu-Lin, en este estudio, lo estamos aplicando en el límite para $\lambda_p / \lambda_0 \rightarrow \infty$. Para facilitar un tanto la comparación entre los modelos y los resultados experimentales, hemos añadido en todos los paneles de la Figura 7.9, como una recta azul, el límite de Maxwell dado por la ecuación (1.62)⁷². Para una comparación rápida, sin entrar en muchos detalles, bastaría comparar los puntos experimentales con las líneas azules. Nótese que, las pequeñas diferencias que se aprecian entre el modelo de Lu-Lin [37] y el límite de Maxwell son debidas a que el primero incluye el término de segundo orden en ϕ . También la Figura 7.9 muestra que las correcciones de segundo orden al modelo de Maxwell son casi despreciables en el rango de concentraciones que hemos empleado en este estudio.

⁷¹ En este apartado hemos usado el modelo HC para partículas cilíndricas, por lo que sus predicciones no difieren de las del modelo de Maxwell (ver Sección 2.4.1) y los correspondientes puntos teóricos en la Figura 7.9 están superpuestos.

⁷² Es decir, simplemente la recta $y = 3x$

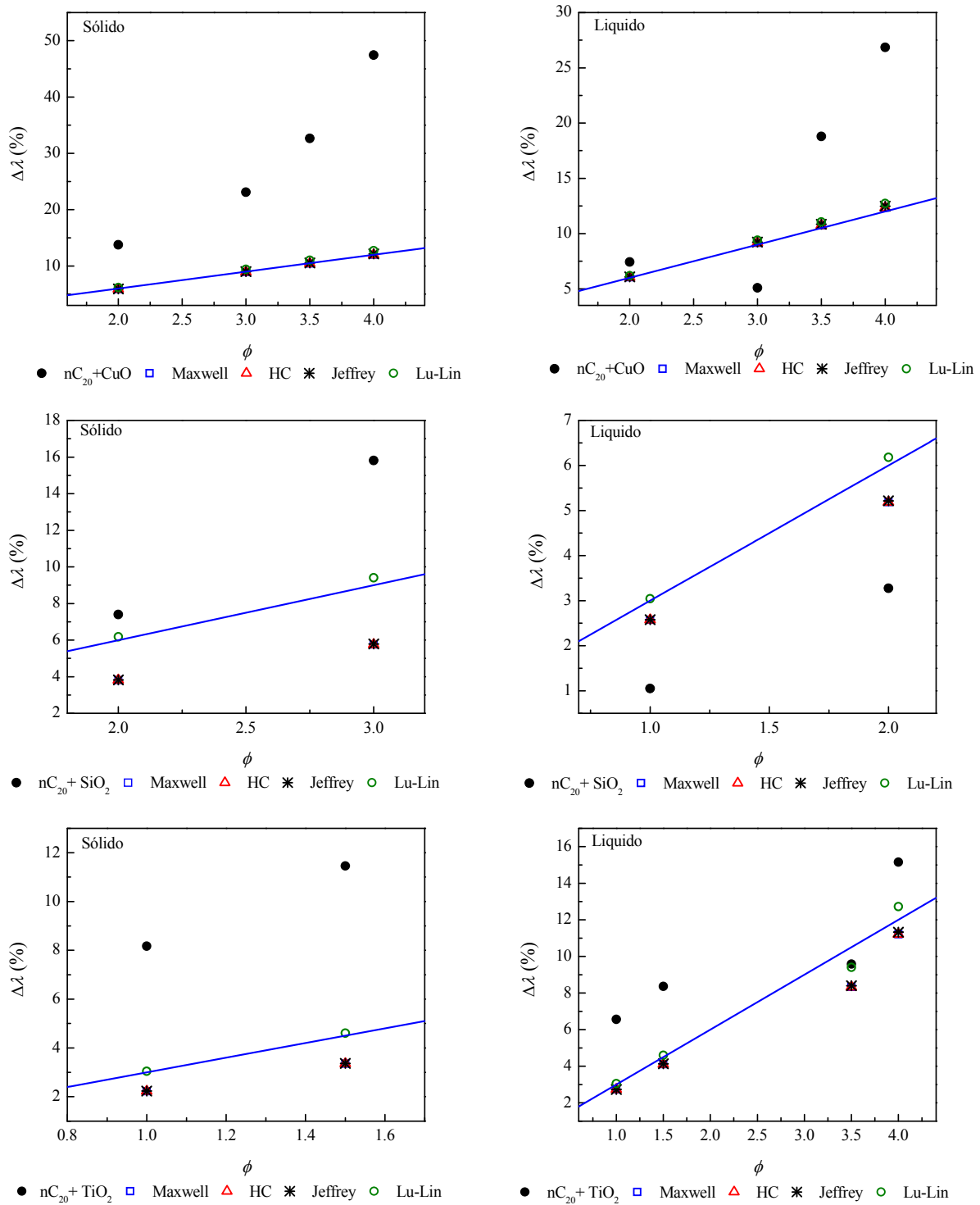


Figura 7.9. Comparación entre las mejoras $\Delta\lambda$ calculadas según los modelos efectivos clásicos de Maxwell, Hamilton-Crosser (HC), Jeffrey y Lu-Lin, según se indica, con los resultados experimentales para nanopartículas cuasi-esféricas. Los paneles de la izquierda son en fase sólida (nanocompuestos) y los de la derecha en fase líquida (nanofluidos). Los paneles superiores son para partículas de CuO, los del medio SiO₂ y los inferiores TiO₂. Las líneas azules indican, en cada caso, el límite de Maxwell, ecuación (1.62).

Una comparación rápida entre los modelos teóricos y resultados experimentales con los datos de la Figura 7.9 lleva a conclusiones un tanto contradictorias. En primer lugar, por lo que se refiere a la anomalía, entendiendo ésta como diferencia significativa entre los puntos experimentales y las líneas azules, vemos que aparentemente existe una anomalía clara en los resul-

tados con CuO, tanto en sólido como en líquido, especialmente para mayores concentraciones. Sin embargo, la anomalía parece inexistente en el caso de SiO₂ líquido y dudosa, al menos, en los casos del SiO₂ sólido y del TiO₂, tanto sólido como líquido. Por supuesto, este tipo de contradicciones son muy habituales en las investigaciones con nanofluidos y hacen que cualquier conclusión sea, como menos, dudosa. El caso de los nanofluidos nC₂₀ + SiO₂ en fase líquida es particularmente llamativo, porque presenta un comportamiento anómalo en relación con los demás nanofluidos y es que los valores de la conductividad térmica se encuentran por debajo de los predichos por todos los modelos utilizados en este estudio, la razón de esto no está clara pero, puede ser debido a la formación de burbujas de aire en la muestra que impidiera tomar un valor real en la medida de la conductividad térmica.

Otro aspecto a tener en consideración es que los modelos teóricos disponibles representan solamente los dos primeros términos en el desarrollo de la mejora $\Delta\lambda$ en potencias de la concentración ϕ . Que sepamos, no existe ninguna información teórica sobre términos de orden superior e, incluso, sobre si la serie de potencias correspondiente es convergente⁷³. Podría suceder que estos desarrollos en serie de la conductividad térmica efectiva tuvieran una convergencia muy lenta y que sólo dos términos sean muy poco representativos. Como ya se indicó, otro aspecto de la teoría que no hemos tomado en consideración es la introducción de resistencias de contacto, tipo Kapitza. Aunque no hemos hecho las cuentas al detalle, parece claro que con introducir una cierta resistencia de Kapitza más o menos realista, sí podríamos explicar los datos experimentales, como hacen algunos autores que niegan la existencia de la anomalía [38]. La cuestión de si los modelos con resistencias de Kapitza deben ser considerados como clásicos, o no, tiene una índole más filosófica y se sale fuera del propósito de la presente tesis.

En conclusión: Parece que nuestros datos experimentales, al menos en algunos casos, la anomalía en la conductividad térmica es real, tanto en nanofluidos como en nanocompuestos con nanopartículas esféricas. Establecer este hecho de forma definitiva no es posible con los datos experimentales obtenidos en este trabajo. Además, muy probablemente, en este momento, sean más necesarias investigaciones teóricas que más investigaciones experimentales [1].

7.6.2 Nanopartículas no-esféricas

La discusión para el caso de partículas no-esféricas lo haremos, de forma semejante al apartado anterior, también de forma gráfica. Así, en la Figura 7.10 mostramos las mejoras obtenidas experimentalmente para el Fe₃O₄ (paneles superiores) y para los MWCNT (paneles inferiores). Son exactamente los mismos datos que ya se mostraron en la Figura 7.7 para el Fe₃O₄ y en la Figura 7.8 para los MWCNT. Al igual que en la Figura 7.9 para partículas esféricas, hemos separado las medidas obtenidas en fase sólida (paneles de la izquierda) de las medidas obtenidas en fase líquida (paneles de la derecha).

Para la comparación con los modelos teóricos, hemos añadido en la Figura 7.10 diversos puntos que representan cálculos realizados a partir de los modelos teóricos de la Tabla 2.7. En el caso de las nanopartículas de Fe₃O₄ hemos representado modelos de partículas esféricas (Maxwell y Jeffrey) y modelos de partículas cilíndricas (HC con $n=6$ y Lu-Lin [37] con $a=5.76$ y $b=10.1$). En el caso de los MWCNT, como obviamente no son partículas esféricas, hemos utilizado únicamente HC y Lu-Lin (con los valores de los parámetros antes reseñados). Además, hemos añadido el modelo específico de Xue [39] para nanotubos de carbono. En los cálculos teóricos para las conductividades térmicas de las nanopartículas hemos usado, en todos los casos, los valores de la Tabla 7.3. Para la conductividad térmica del n-eicosano, hemos usado

⁷³ Y, si lo fuera, sobre su radio de convergencia

un valor para el líquido y un valor para el sólido, como se explicó en el apartado anterior. Finalmente, para intentar simplificar en lo posible la discusión de resultados, hemos añadido en todos los paneles de la Figura 7.10 como una línea azul, el límite de HC para $\lambda_p / \lambda_0 \rightarrow \infty$, es decir, la ecuación (1.63) evaluada para $n=6$ (partículas cilíndricas).

De la Figura 7.10, al igual que sucedía con la Figura 7.9 para partículas no-esféricas, se obtienen conclusiones un tanto contradictorias. En primer lugar, por lo que se refiere al Fe_3O_4 parece claro que los modelos clásicos de partículas esféricas no justifican los resultados experimentales observados, se quedan muy por debajo. Sin embargo, los modelos para partículas cilíndricas sí que parece podrían ser suficientes para explicar los resultados obtenidos, teniendo en cuenta el error de $\pm 10\%$. Eso es particularmente cierto para las medidas del nanocompuesto, para el que los modelos clásicos incluso sobreestiman las medidas experimentales. La no existencia de anomalía es un poco más dudosa en el nanofluido, para el que los modelos clásicos sobreestiman un poco los resultados experimentales obtenidos. Como se comentó en la Sección 7.2, la estructura de las partículas de Fe_3O_4 resultó claramente no-esférica. Sin tener una idea clara de la elongación que corresponde a estas partículas podemos concluir (tentativamente, como siempre) que no existe anomalía para la mejora $\Delta\lambda$ en este caso.

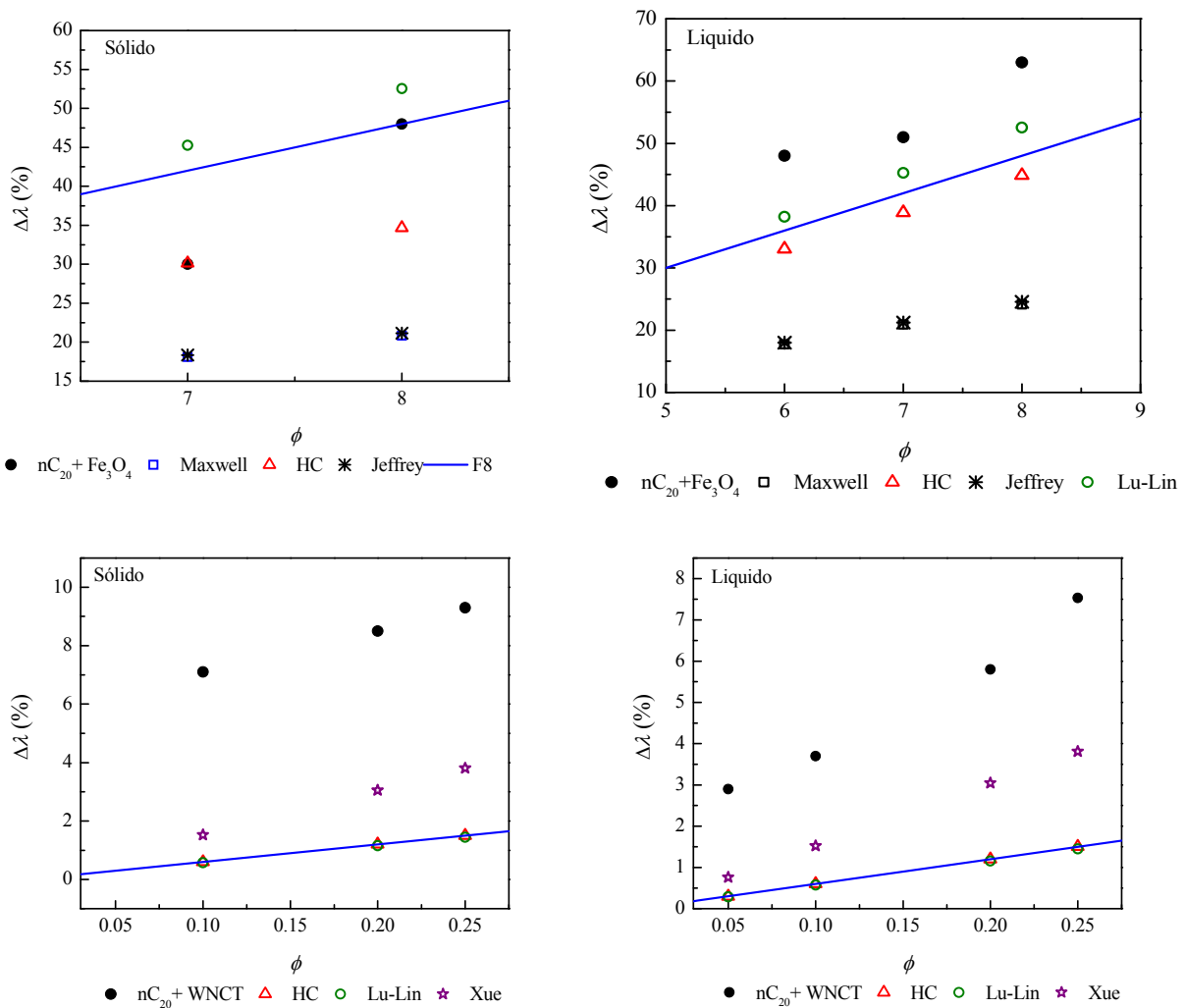


Figura 7.10. Comparación entre las mejoras $\Delta\lambda$ calculadas según los modelos efectivos clásicos de Maxwell, Hamilton-Crosser (HC), Jeffrey, Lu-Lin y Xue, según se indica, con los resultados experimentales para nanopartículas no-esféricas. Los paneles de la izquierda son en fase sólida (nanocompuestos) y los de la derecha en fase líquida (nanofluidos). Los paneles superiores son para partículas de Fe_3O_4 y los inferiores MWCNT. Las líneas azules indican, en cada caso, el límite de HC, ecuación (1.63).

Situación muy diferente es la de los MWCNT que se muestra en los paneles inferiores de la Figura 7.10. En este caso, sí que parece a la vista de los resultados que los modelos clásicos subestiman las mejoras medidas experimentalmente, y no se puede negar la existencia de una anomalía. Es interesante observar que el modelo de Xue [39], desarrollado específicamente para suspensiones de nanotubos, mejora algo las predicciones de los modelos cilíndricos menos específicos (como HC o Lu-Lin). Este modelo [39] tiene en cuenta la forma cilíndrica de los nanotubos de carbono pero aun así sus valores se quedan muy alejados de los obtenidos en este trabajo, bajo estas condiciones. Aunque este modelo [39] hace mejores predicciones que los modelos anteriores, sigue siendo un modelo 'clásico' y no considera algunos de los factores que podrían afectar a la conductividad térmica del nanofluido, como las interacciones entre partículas, las interacciones entre las partículas sólidas y el líquido base, mecanismos de movimiento de las nanopartículas, y así sucesivamente. Por supuesto, el tipo de sistema, la técnica utilizada para las mediciones de la conductividad térmica, el método de preparación, y las propiedades de los nanofluidos también influyen cuantitativamente en los datos experimentales y su diferencia con respecto a las predicciones del modelo [24].

Como conclusión de estos dos apartados, el análisis de la Figura 7.9 y de la Figura 7.10 confirma e indica la necesidad de conseguir un mejor modelo teórico para todas las nanopartículas aquí presentadas [1]. Los resultados de la investigación actual indican claramente que, en algunos casos, el uso de diferentes modelos efectivos 'clásicos' (Maxwell, HC, Jeffrey, Lu-Lin y Xue para los MWCNT) subestima claramente la conductividad térmica efectiva de las suspensiones de nanopartículas, confirmando así las conclusiones de muchas investigaciones precedentes [31]. Los modelos clásicos se originan a partir de formulaciones que típicamente involucran sólo la fracción de volumen y el tamaño/ forma de la partícula, y asumen la transferencia de calor por difusión en las dos fases líquidas y sólidas. Aunque pueden dar buenas predicciones para sistemas de mayor tamaño (micrómetro), los modelos clásicos generalmente subestiman la mejora de la conductividad térmica en nanofluidos como función de la fracción de volumen [40].

7.6.3 Efecto del movimiento browniano

Tras efectuar un análisis a la vista de nuestros resultados, de la existencia (o no) de anomalías, podemos pasar a la segunda parte de nuestro proyecto y discutir si, en los casos en los que esta anomalía parece más clara, el movimiento browniano de las nanopartículas podría tener alguna influencia en la conductividad térmica efectiva medida. Como los casos más claros de anomalía los hemos detectado en las suspensiones de CuO y de MWCNT, nos limitaremos aquí a comentar estos dos casos. El análisis es más directo mirando a la Figura 7.4 para las dispersiones de CuO y a la Figura 7.8 para los MWCNT, en las que las mejoras en sólido y en líquido se muestran en la misma gráfica. Un simple vistazo a esas dos figuras nos lleva a concluir que, aparentemente, el movimiento browniano no tiene ninguna influencia en la conductividad térmica efectiva ya que, en ambos casos, la mejora medida en fase sólida parece, incluso, ser mayor que la mejora medida en fase líquida. Mirando a los otros nanofluidos y nanocompuestos investigados, donde la existencia de anomalía ha sido menos clara, también llegamos a la misma conclusión: En ningún caso hemos detectado mejoras en fase líquida significativamente mayores que en fase sólida. Se puede señalar, quizá, el caso del SiO₂ de la Figura 7.5, pero con esas suspensiones hemos podido obtener muy pocas medidas mínimamente reproducibles, y no pensamos que pueda considerarse ese caso como un contraejemplo muy fuerte.

Por supuesto, la conclusión de la nula (o marginal) influencia del movimiento browniano debe ser confirmada por más investigaciones, a ser posible de otros laboratorios. También en este

punto sería deseable un mayor esfuerzo teórico que pueda servir como guía de futuros experimentos. Aspectos como la viscosidad, que no se han podido tener en cuenta en esta investigación, y son muy importantes en el estudio del movimiento browniano, deben ser incorporados en trabajos futuros.

Queremos terminar este Capítulo dedicado a la conductividad térmica de nanofluidos y nanocompuestos comentando el interesante artículo de Xie et al. [20], que han expuesto de forma convincente cómo los resultados experimentales obtenidos hasta ahora son inconsistentes y las controversias surgen sin cesar entre diferentes grupos que realizan investigación en nanofluidos, lo que indica la complejidad del transporte térmico en estos sistemas. A través de su investigación [20], han observado un alto grado de aleatoriedad y dispersión en los datos experimentales publicados en la literatura científica. Dada la falta de coherencia en los datos, es imposible desarrollar un modelo de base física convincente y completa que puede predecir todas las tendencias. Para aclarar la sospecha a la que inevitablemente lleva la gran dispersión existente en los resultados experimentales obtenidos por diferentes grupos, quizá sea necesario analizar críticamente primero las técnicas de medición y los procedimientos, para así garantizar la exactitud de los resultados obtenidos.

7.7 Referencias

- [1] Das SK, Putra N, Thiesen P, Roetzel W. Temperature Dependence of Thermal Conductivity Enhancement for Nanofluids. *J Heat Transfer*. 2003;125:567-74.
- [2] Wang X, Xu X, Choi SUS. Thermal Conductivity of Nanoparticle - Fluid Mixture. *J Thermophys Heat Transfer*. 1999;13:474-80.
- [3] Wen D, Ding Y. Effective Thermal Conductivity of Aqueous Suspensions of Carbon Nanotubes (Carbon Nanotube Nanofluids). *J Thermophys Heat Transfer*. 2004;18:481-5.
- [4] Zheng Y, Huang S, Wang L. Distribution Analysis of Nanoparticle Size by Small Angle X-ray Scattering. *IJTAN*. 2012;124-33.
- [5] Hussein AM, Sharma KV, Bakar RA, Kadirgama K. The Effect of Nanofluid Volume Concentration on Heat Transfer and Friction Factor inside a Horizontal Tube. *J Nanomater*. 2013;2013:1-12.
- [6] Nabil M, Khodadadi JM. Experimental determination of temperature-dependent thermal conductivity of solid eicosane-based nanostructure-enhanced phase change materials. *Int J Heat Mass Tran*. 2013;67:301-10.
- [7] Syam Sundar L, Singh MK, Sousa ACM. Investigation of thermal conductivity and viscosity of Fe₃O₄ nanofluid for heat transfer applications. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 2013;44:7-14.
- [8] Wusiman K, Jeong H, Tulugan K, Afrianto H, Chung H. Thermal performance of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) in aqueous suspensions with surfactants SDBS and SDS. *Int Commun Heat Mass*. 2013;41:28-33.
- [9] Yu W, Xie H. A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications. *J Nanomater*. 2012;2012:1-17.
- [10] Vélez C, Ortiz de Zárate JM, Khayet M. Thermal Conductivity Enhancement in Nanofluids Measured with a Hot-Wire Calorimeter. In: Musa SM, editor. *Nanoscale Flow: Advances, Modeling, and Applications*: CRC Press Taylor & Francis Group; 2014.
- [11] Chen G, Yu W, Singh D, Cookson D, Routbort J. Application of SAXS to the study of particle-size-dependent thermal conductivity in silica nanofluids. *J Nanopart Res*. 2008;10:1109-14.
- [12] Duangthongsuk W, Wongwises S. Measurement of temperature-dependent thermal conductivity and viscosity of TiO₂-water nanofluids. *Exp Therm Fluid Sci*. 2009;33:706-14.

- [13] Park N-W, Lee W-Y, Kim J-A, Song K, Lim H, Kim W-D, et al. Reduced temperature- dependent thermal conductivity of magnetite thin films by controlling film thickness. *Nanoscale research letters*. 2014;9.
- [14] Choi SUS, Zhang ZG, Yu W, Lockwood FE, Grulke EA. Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions. *Appl Phys Lett*. 2001;79:2252.
- [15] Liu M-S, Ching-Cheng Lin M, Huang IT, Wang C-C. Enhancement of thermal conductivity with carbon nanotube for nanofluids. *Int Commun Heat Mass*. 2005;32:1202-10.
- [16] Visinee Trisaksria, Wongwisesb S. Critical review of heat transfer characteristics of nanofluid. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2007;11:512-23.
- [17] Hwang Y, Lee JK, Lee CH, Jung YM, Cheong SI, Lee CG, et al. Stability and thermal conductivity characteristics of nanofluids. *Thermochimic Acta*. 2007;455:70-4.
- [18] Pastoriza-Gallego MJ, Lugo L, Legido JL, Piñeiro MM. Thermal conductivity and viscosity measurements of ethylene glycol-based Al₂O₃ nanofluids. *Nanoscale Res Lett*. 2011;6:1-11.
- [19] Genovese A, Amarasinghe G, Glewis M, Mainwaring D, Shanks RA. Crystallisation, melting, recrystallisation and polymorphism of n-eicosane for application as a phase change material. *Thermochim Acta*. 2006;443:235-44.
- [20] Xie H, Yu W, Li Y, Chen L. Discussion on the thermal conductivity enhancement of nanofluids. *Nanoscale research letters*. 2011;6:124.
- [21] Vázquez Peñas JR, Ortiz de Zárate JM, Khayet M. Measurement of the thermal conductivity of nanofluids by the multicurrent hot-wire method. *J Appl Phys*. 2008;104:044314.
- [22] Chen L, Xie H, Li Y, Yu W. Nanofluids containing carbon nanotubes treated by mechanochemical reaction. *Thermochim Acta*. 2008;477:21-4.
- [23] Teng TP, Cheng CM, Pai FY. Preparation and characterization of carbon nanofluid by a plasma arc nanoparticles synthesis system. *Nanoscale research letters*. 2011;6:293.
- [24] Moghadassi AR, Hosseini SM, Henneke DE. Effect of CuO Nanoparticles in Enhancing the Thermal Conductivities of Monoethylene Glycol and Paraffin Fluids. *Ind Eng Chem Res*. 2010;49: 1900–4.
- [25] Eastman JA, Choi SUS, Li S, Yu W, Thompson LJ. Anomalous increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles. *Appl Phys Lett*. 2001;78:718-20.
- [26] Eastman JA, Choi SUS, Li S, Thompson LJ, Lee S. Enhanced Thermal Conductivity through the Development of Nanofluids. *Materials Research Society Symposium*. Pittsburgh: MRS Proceedings; 1997. p. 3-11.
- [27] Harikrishnan S, Kalaiselvam S. Preparation and thermal characteristics of CuO–oleic acid nanofluids as a phase change material. *Thermochimic Acta*. 2012;533:46-55.
- [28] Jesumathy S, Udayakumar M, Suresh S. Experimental study of enhanced heat transfer by addition of CuO nanoparticle. *Heat Mass Transfer*. 2011;48:965-78.
- [29] Karthik R, Harish Nagarajan R, Raja B, Damodharan P. Thermal conductivity of CuO–DI water nanofluids using 3- ω measurement technique in a suspended micro-wire. *ExpTherm Fluid Sci*. 2012;40:1-9.
- [30] Lee S, Choi SUS, Li S, Eastman JA. Measuring Thermal Conductivity of Fluids Containing Oxide Nanoparticles. *J Heat Transfer*. 1999;121:280-9.
- [31] Li CH, Peterson GP. Experimental investigation of temperature and volume fraction variations on the effective thermal conductivity of nanoparticle suspensions (nanofluids). *J Appl Phys*. 2006;99:084314.
- [32] Cabaleiro D, Nimo J, Pastoriza-Gallego MJ, Piñeiro MM, Legido JL, Lugo L. Thermal conductivity of dry anatase and rutile nano-powders and ethylene and propylene glycol-based TiO₂ nanofluids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2015;83:67-76.

- [33] Murshed SMS, Leong KC, Yang C. Enhanced thermal conductivity of TiO₂—water based nanofluids. *Int J Therm Sci.* 2005;44:367-73.
- [34] Assael MJ, Chen C-F, Metaxa I, Wakeham WA. Thermal Conductivity of Suspensions of Carbon Nanotubes in Water. *Int J of Thermophysics.* 2004;25:971-85.
- [35] Cui Y, Liu C, Hu S, Yu X. The experimental exploration of carbon nanofiber and carbon nanotube additives on thermal behavior of phase change materials. *Sol Energ Mat Sol C.* 2011;95:1208-12.
- [36] Hilding J, Grulke EA, Zhang ZG, Lockwood F. Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids. *J Disper Sci Technol.* 2003;24:1–41.
- [37] Lu S-Y LH-C. Effective conductivity of composites containing aligned spheroidal inclusions of finite conductivity. *Journal of Applied Physics.* 1996;79:6761-9.
- [38] Jacopo Buongiorno DCV, Naveen Prabhat, Thomas McKrell, Jessica Townsend, Rebecca Christianson, Yuriy V. Tolmachev, Pawel Keblinski, Lin-wen Hu, Jorge L. Alvarado, In Cheol Bang, Sandra W. Bishnoi, Marco Bonetti, Frank Botz, Anselmo Cecere, Yun Chang, Gang Chen, Haisheng Chen, Sung Jae Chung, Minking K. Chyu, Sarit K. Das, Roberto Di Paola, Yulong Ding, Frank Dubois, Grzegorz Dzido, Jacob Eapen, Werner Escher, Denis Funfschilling, Quentin Galand, Jinwei Gao, Patricia E. Gharagozloo, Kenneth E. Goodson, Jorge Gustavo Gutierrez, Haiping Hong, Mark Horton, Kyo Sik Hwang, Carlo S. Iorio, Seok Pil Jang, Andrzej B. Jarzebski, Yiran Jiang, Liwen Jin, Stephan Kabelac, Aravind Kamath, Mark A. Kedzierski, Lim Geok Kieng, Chongyoun Kim, Ji-Hyun Kim, Seokwon Kim, Seung Hyun Lee, Kai Choong Leong, Indranil Manna, Bruno Michel, Rui Ni, Hrishikesh E. Patel, John Philip, Dimos Poulikakos, Cecile Reynaud, Raffaele Savino, Pawan K. Singh, Pengxiang Song, Thirumalachari Sundararajan, Elena Timofeeva, Todd Tritcak, Aleksandr N. Turanov, Stefan Van Vaerenbergh, Dongsheng Wen, Sanjeeva Witharana, Chun Yang, Wei-Hsun Yeh, Xiao-Zheng Zhao, Sheng-Qi Zhou. A benchmark study on the thermal conductivity of nanofluids. *J Applied Phys.* 2009;106:094312.
- [39] Xue Q-Z. Model for effective thermal conductivity of nanofluids. *Physics Letters A.* 2003;307:313-7.
- [40] Kleinstreuer C, Feng Y. Experimental and theoretical studies of nanofluid thermal conductivity enhancement: a review. *Nanoscale research letters.* 2011;6:229.

Capítulo 8. Conclusiones y recomendaciones

8.1 Conclusiones

Como es tradicional, concluimos esta memoria reproduciendo juntas en un capítulo final las diversas conclusiones a las que hemos ido llegando a lo largo de este trabajo, y que se han ido exponiendo y justificando previamente, en los distintos capítulos en los que se ha estructurado este documento. Obviamente, no podemos reproducir aquí los argumentos que justifican cada una de las conclusiones, por lo que remitiremos al lector al capítulo correspondiente en cada caso:

1. Hemos integrado un termostato nuevo, con lectura y control externo de temperatura, en el dispositivo experimental existente en el Departamento de Física Aplicada I (UCM). Esto ha requerido de modificaciones mayores en el software de adquisición de datos y control. La integración del nuevo termostato permite ampliar notablemente el rango de temperaturas en el que es posible realizar medidas, particularmente por debajo del ambiente (Capítulo 3)
2. Por primera vez se ha medido la conductividad térmica de muestras, en estado sólido y en estado líquido, usando exactamente el mismo dispositivo experimental, con el mismo método de análisis y reducción de datos (Capítulo 3)
3. Se han obtenido medidas de alta precisión de la conductividad térmica para la serie de los alcanos lineales, desde el n-pentadecano hasta el n-eicosano. Los datos han sido publicados en revistas científicas de alto impacto internacional (Capítulo 4 y Capítulo 5)
4. Se han realizado medidas complementarias de otras propiedades termofísicas para los mismos materiales, usando técnicas como la calorimetría diferencial de barrido y la difracción de rayos X (Capítulo 4 y Capítulo 5)
5. De entre los alcanos lineales estudiados, los que tienen un número par de carbonos presentan una única fase estable sólida de estructura triclinica. La transición de fase de sólido a líquido es de primer orden (Capítulo 4)
6. De entre los alcanos lineales estudiados, los que tienen un número impar de carbonos presentan dos fases estables sólidas. Una de baja temperatura, con estructura ortorrómbica, y otra intermedia también ortorrómbica, pero con desorden estructural. Las temperaturas de transición sólido-sólido y sólido-líquido están muy próximas, por lo que la fusión es compleja (Capítulo 5)
7. Existe una discontinuidad de salto finito en la conductividad térmica a la(s) temperatura(s) de fusión, tanto en alcanos lineales con número par o impar de carbonos (Capítulo 4 y Capítulo 5)
8. Para la conductividad térmica, se puede reducir la longitud de los hilos de medida hasta alrededor de 4 cm, manteniendo el mismo procedimiento de adquisición y reducción de datos. Lo que permite usar volúmenes de muestra pequeños (Capítulo 6)

9. Con nuestro dispositivo experimental e hilos de longitud reducida se pueden obtener medidas fiables y precisas de la conductividad térmica del hielo Ih (Capítulo 6)
10. Hemos preparado dispersiones de varias nanopartículas en n-eicosano de las que, dependiendo de la temperatura, podemos medir su la conductividad térmica en estado sólido (en cuyo caso hablaremos de nanocompuestos) o en estado líquido (nanofluidos) (Capítulo 7)
11. Las medidas de la conductividad térmica efectiva de nanofluidos y nanocompuestos presentan una baja reproducibilidad, asociada a fenómenos de agregación y sedimentación (Capítulo 7)
12. A pesar de lo indicado en el punto 11, aparentemente, existe una anomalía real en la conductividad térmica de los nanofluidos o nanocompuestos, especialmente evidente en el caso de dispersiones de óxido de cobre y de nanotubos de carbono (Capítulo 7)
13. No se han advertido diferencias cuantitativas sustanciales entre la anomalía de la conductividad entre nanofluidos y nanocompuestos, lo que puede indicar que la influencia del movimiento browniano no es muy importante (Capítulo 7)

8.2 Recomendaciones y líneas futuras de investigación

También, durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral, hemos identificado cuestiones que, por falta de tiempo, no hemos podido abordar con la necesaria profundidad. En algunos casos pensamos que pueden ser excelentes puntos de partida para futuras investigaciones y, por ese motivo, las enumeramos ahora en forma de recomendaciones. Al igual que sucedía con las conclusiones del apartado anterior, presentaremos ahora las recomendaciones de forma muy resumida, remitiendo al lector al capítulo de la memoria donde se exponen con más detalle.

1. Sería muy recomendable utilizar la teoría del hilo caliente con cambio de fase para desarrollar un método que sirviera para ‘corregir’ las medidas realizadas en fase sólida a temperaturas muy cercanas al punto de fusión (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, Capítulo 4, y Capítulo 5)
2. El estudio experimental sobre la aparición de convección (en medidas con líquidos) que hemos realizado ha sido muy breve. Sería muy recomendable ampliarlo, incluyendo un estudio sobre la dependencia con la viscosidad (Capítulo 3)
3. Para contribuir a la controversia sobre la existencia real de una anomalía en la conductividad térmica de nanofluidos y nanocompuestos, en vez de más resultados experimentales, quizá sea preferible centrarse en desarrollar las teorías de medio efectivo. En particular, para concentraciones más grandes. En este aspecto pueden ser muy interesantes estudios computacionales (Capítulo 2 y Capítulo 7)

Anexo A. Valores cuantitativos de la densidad

En este anexo recogemos en forma de tablas los datos cuantitativos obtenidos para la densidad de las parafinas en fase líquida, que se mostraron en la Figura 4.4 para los hidrocarburos con un número par de carbonos, y en la Figura 5.3 para los hidrocarburos con un número par de carbonos.

Tabla A1. Datos medidos para la densidad (ρ) de nC_{16} , nC_{18} y nC_{20} en fase líquida como función de la temperatura. Se distingue entre las medidas obtenidas con el hidrómetro flotador Ludwig Schneider (precisión $\pm 0.5 \text{ kg/m}^3$) y las obtenidas con el densímetro Anton Paar (precisión $\pm 0.01 \text{ kg/m}^3$).

hidrómetro flotador de Ludwig Schneider					
nC_{16}		nC_{18}		nC_{20}	
$T \text{ (K)}$	$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$	$T \text{ (K)}$	$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$	$T \text{ (K)}$	$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$
293.15	772.0	-	-	-	-
298.15	769.5		-	-	-
303.15	766.0	303.15	773.5	-	-
308.15	763.5	308.15	771.0	310.15	774.5
313.15	760.0	313.15	768.0	313.15	773.5
318.15	757.0	318.15	765.5	318.15	772.0
323.15	754.0	323.15	762.0	323.15	769.0
328.15	749.5	328.15	759.0	328.15	766.0
333.15	746.5	333.15	754.0	333.15	762.5
338.15	743.0	338.15	751.0	338.15	759.0
343.15	739.0	343.15	748.5	343.15	757.0
348.15	736.5	348.15	745.0	348.15	755.0
Anton Paar DMA					
nC_{16}		nC_{18}		nC_{20}	
$T \text{ (K)}$	$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$	$T \text{ (K)}$	$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$	$T \text{ (K)}$	$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$
303.15	766.82	303.15	775.21		
308.15	763.41	308.15	771.84	--	--
313.15	--	313.15	--	313.15	773.60

Figura A2. Datos medidos para la densidad (ρ) de nC_{15} , nC_{17} y nC_{19} en fase líquida como función de la temperatura. Se distingue entre las medidas obtenidas con el hidrómetro flotador Ludwig Schneider (precisión $\pm 0.5 \text{ kg/m}^3$) y las obtenidas con el densímetro Anton Paar (precisión $\pm 0.01 \text{ kg/m}^3$).

hidrómetro flotador de Ludwig Schneider					
nC_{15}		nC_{17}		nC_{19}	
$T \text{ (K)}$	$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$	$T \text{ (K)}$	$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$	$T \text{ (K)}$	$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$
293.15	771.5	--	--	--	--
296.15	768.0	296.15-	776	--	--
298.15	764.5	298.15	775	--	--
303.15	762.0	303.15	772	306.15	775.0
308.15	759.0	308.15	768	308.15	774.0
313.15	756.0	313.15	765	313.15	772.0
318.15	752.0	318.15	762	318.15	769.5
323.15	748.0	323.15	759	323.15	766.0
328.15	745.0	328.15	754.5	328.15	762.5
333.15	741.5	333.15	751	333.15	760.0
338.15	739.0	338.15	747	338.15	757.0
343.15	735.0	343.15	745	343.15	754.5
348.15	731.0	348.15	740.5	348.15	752.0
Anton Paar DMA					
nC_{15}		nC_{17}		nC_{19}	
$T \text{ (K)}$	$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$	$T \text{ (K)}$	$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$	$T \text{ (K)}$	$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$
303.15	761.50	303.15	771.70	--	--
308.15	758.20	308.15	768.30	--	--
313.15	--	313.15	--	313.15	772.00

Anexo B. Valores cuantitativos de la conductividad térmica

En este anexo recogemos en forma de Tabla los datos cuantitativos obtenidos para la conductividad térmica de las parafinas, que se mostraron en la Figura 5.6 para el n-pentadecano, en la Figura 4.8 para el n-hexadecano, en la Figura 5.7 para el n-heptadecano, en la Figura 4.9 para el n-octadecano, en la Figura 5.8 para el n-nonadecano y, finalmente, en la Figura 4.10 para el n-eicosano. En una tabla aparte se muestran los datos cuantitativos obtenidos para la conductividad del hielo lh, con cada uno de los dos hilos utilizados.

Tabla B1. Valores de la conductividad térmica de nC₁₆, nC₁₈ y nC₂₀ a varias temperaturas, según se indica, obtenidas a partir de la técnica del hilo caliente en esta Tesis. Sólo se presentan los valores fiables (presentados con símbolos con relleno en las Figuras), y se excluyen las medidas afectadas por la entalpía de cambio de fase. Para cada alcano, se separan con una línea más gruesa las medidas que corresponden a la fase sólida de las que corresponden a la fase líquida. La incertidumbre que se presenta para los valores de λ corresponde solamente a errores aleatorios, debe añadirse una contribución del error sistemático que se estima en $\pm 3\%$.

nC ₁₆		nC ₁₈		nC ₂₀	
T (K)	λ (W/m K)	T (K)	λ (W/m K)	T (K)	λ (W/m K)
259.8	0.345 ±0.0136	258.9	0.362±0.00590	258.9	0.437±0.00682
263.8	0.350±0.00622	261.3	0.360±0.00636	261.3	0.435±0.00708
265.7	0.342±0.00628	263.7	0.359±0.00586	263.8	0.450±0.00719
267.6	0.339±0.00626	266.2	0.355±0.00610	266.2	0.448±0.00761
269.6	0.357±0.00660	268.6	0.349±0.00693	268.6	0.454±0.00654
271.5	0.327±0.00611	271.1	0.339±0.00617	271.1	0.449±0.00660
272.1	0.342±0.00681	272.3	0.328±0.00596	273.5	0.447±0.00756
273.5	0.330±0.00605	273.4	0.344±0.00618	276.0	0.438±0.00711
276.0	0.334±0.00569	276.1	0.330±0.00659	278.6	0.443±0.0201
278.6	0.336±0.00567	278.6	0.329±0.00672	281.1	0.433±0.0158
291.6	0.146±0.00292	281.0	0.335±0.00825	283.5	0.437±0.0141
293.5	0.146±0.00284	283.6	0.324±0.00908	285.9	0.426±0.0113
298.5	0.145±0.00292	286.0	0.321±0.0112	288.5	0.424±0.0086
301.0	0.145±0.00294	288.6	0.317±0.0276	290.9	0.413±0.00738
302.4	0.144±0.00290	303.4	0.149±0.00295	309.1	0.152±0.00334
308.5	0.144±0.00303	308.3	0.149±0.00295	313.5	0.152±0.00299
313.4	0.142±0.00287	313.2	0.149±0.00290	318.5	0.151±0.00296
316.4	0.142±0.00294	318.0	0.148±0.00301	323.5	0.150±0.00296
322.3	0.140±0.00288	323.0	0.147±0.00300	328.2	0.149±0.00283
328.3	0.139±0.00364	327.9	0.147±0.00295	333.7	0.147±0.00303
332.4	0.138±0.00294	332.9	0.147±0.00307	338.0	0.146±0.00288
338.2	0.137±0.00704	337.9	0.147±0.00312	343.0	0.145±0.00287
343.1	0.136±0.00418	342.9	0.146±0.00325	347.9	0.143±0.00271
348.1	0.136±0.00441	347.8	0.147±0.00325	--	--

Tabla B2. Valores de la conductividad térmica de nC_{15} , nC_{17} y nC_{19} a varias temperaturas según se indica, obtenidas a partir de la técnica del hilo caliente en esta Tesis. Sólo se presentan los valores fiables (presentados con símbolos con relleno en las Figuras), y se excluyen las medidas afectadas por la entalpía de cambio de fase. Para cada alcano, se separan con una línea más gruesa las medidas que corresponden a la fase OS de más baja temperatura de las que corresponden a la fase IL de más alta temperatura. No fue posible obtener valores fiables para la fase sólida intermedia (IS). La incertidumbre que se presenta para los valores de λ corresponde solamente a errores aleatorios, debe añadirse una contribución del error sistemático que se estima en $\pm 3\%$.

nC_{15}		nC_{17}		nC_{19}	
T (K)	λ (W/m K)	T (K)	λ (W/m K)	T (K)	λ (W/m K)
258.84	0.186 ± 0.007	258.82	0.202 ± 0.005	258.84	0.226 ± 0.004
261.28	0.184 ± 0.011	261.26	0.205 ± 0.004	261.28	0.224 ± 0.004
262.17	0.182 ± 0.015	263.83	0.203 ± 0.004	263.62	0.222 ± 0.004
283.61	0.147 ± 0.002	266.24	0.200 ± 0.004	266.18	0.218 ± 0.004
288.60	0.146 ± 0.003	268.61	0.203 ± 0.005	268.56	0.219 ± 0.005
293.50	0.144 ± 0.003	271.07	0.200 ± 0.005	271.05	0.214 ± 0.005
298.57	0.143 ± 0.003	273.49	0.197 ± 0.007	273.53	0.216 ± 0.004
303.53	0.143 ± 0.003	303.35	0.146 ± 0.003	275.48	0.217 ± 0.004
308.78	0.141 ± 0.003	308.37	0.146 ± 0.003	278.45	0.215 ± 0.004
315.56	0.140 ± 0.003	313.45	0.144 ± 0.002	280.90	0.215 ± 0.004
318.48	0.141 ± 0.003	318.47	0.143 ± 0.003	283.37	0.213 ± 0.005
323.51	0.139 ± 0.003	323.40	0.143 ± 0.002	305.94	0.152 ± 0.002
328.40	0.139 ± 0.003	328.36	0.142 ± 0.002	308.39	0.152 ± 0.003
333.47	0.138 ± 0.005	333.33	0.143 ± 0.003	313.38	0.151 ± 0.003
				318.48	0.150 ± 0.003
				323.51	0.149 ± 0.003
				328.43	0.147 ± 0.003
				333.48	0.148 ± 0.003

Tabla B3. Valores de la conductividad térmica del hielo Ih a varias temperaturas según se indica, obtenidas a partir de la técnica del hilo caliente en esta Tesis con los hilos H3 y H5 (ver Capítulo 7). Las celdas que corresponden a medidas afectadas por la entalpía de cambio de fase se muestran sombreadas. Dichas medidas deben considerarse incorrectas y se muestran a título meramente indicativo. La incertidumbre que se presenta para los valores correctos de λ corresponde solamente a errores aleatorios, debe añadirse una contribución del error sistemático que se estima en $\pm 3\%$.

H3		H5	
T (K)	λ (W/m K)	T (K)	λ (b K)
259.01	2.372 ± 0.0726	258.73	2.373 ± 0.1541
261.25	2.317 ± 0.0459	261.33	2.156 ± 0.1405
263.76	2.207 ± 0.0875	263.83	2.303 ± 0.1191
266.29	2.027 ± 0.0620	266.23	2.397 ± 0.1476
268.75	1.634 ± 0.0498	268.68	1.887 ± 0.2784
271.24	1.685 ± 0.1159	271.16	1.372 ± 0.1194
272.15	1.012 ± 0.2060	272.16	0.824 ± 0.1062